А. А. Гринберг

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. ГРИНБЕРГ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Изд. 3-е,
переработанное и дополненное**

*Допущено
Министерством высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химических и химико-технологических специальностей вузов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ"
МОСКВА · 1986 · ЛЕНИНГРАД

УДК 54.386

Книга является учебным пособием для студентов по специальному курсу химии комплексных соединений. В настоящем издании отражены последние достижения химической науки.

Оригинальный характер книги, в которой не только изложен фактический материал, но и намечаются проблемы для новых исследований, делает ее также ценным пособием для преподавателей-химиков и научных работников, специализирующихся в области неорганической химии.

2-5-2

ПРЕДИСЛОВИЕ К 3-му ИЗДАНИЮ

Со времени последнего издания (1951 г.) химия комплексных соединений развивалась необычайно бурными темпами. Это относится как к теоретическим разделам этой области химии, так и к разнообразным практическим применениям комплексообразования. Естественно, что одному автору трудно осветить все вопросы, и поэтому ему пришлось в бóльшей степени сосредоточивать свое внимание на некоторых отдельных проблемах иногда за счет других, которые менее близки автору как исследователю.

Очень большой прогресс, достигнутый в изучении равновесий в растворах комплексных соединений, по нахождению количественных характеристик процесса комплексообразования, а также по выяснению кинетики и механизмов комплексообразования, не мог не найти отражения в новом издании. То же относится к успехам стереохимии комплексных соединений и к проблемам взаимного влияния координированных лигандов. Новые данные по природе сил комплексообразования заставили расширить рамки соответствующей главы.

Далее, за истекшие 15 лет резко возросло количество химических элементов, а многие элементы, ранее не находившие практического применения, привлекли пристальное внимание химиков и технологов. Эти обстоятельства, равно как и растущее значение комплексообразования для разделения близких по свойствам элементов, также требовали введения в текст дополнительного материала.

Нельзя было не упомянуть о некоторых примерах каталитического действия комплексных соединений и об их значении для биохимии. Однако автор отдает себе отчет в том, что эта сторона химии комплексных соединений могла бы быть представлена в 3-м издании в значительно большей степени.

Несомненным недостатком книги является то, что в ней мало представлена химия карбонильных соединений и комплексов с непредельными соединениями.

Однако упомянутые недочеты частично компенсируются наличием в настоящее время большого числа монографий по химии комплексных соединений или координационной химии.

Количество подобных книг растет с каждым годом. Мы можем упомянуть монографии К. Б. Яцимирского по термохимии комплексных соединений и по кинетическим методам анализа, книги: А. К. Бабко «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах»; А. Д. Гельман, А. И. Москвина, Л. М. Зайцева, М. П. Мефодьевой «Комплексные соединения трансурановых элементов», а также монографии «Chemische Koordinationslehre» Франца Гейна и «Химия координационных соединений» под редакцией Джона Бэйлара, изданную на русском языке под редакцией И. И. Черняева; кроме того, следует привести здесь переведенные на русский язык книги Л. Оргела «Введение в химию переходных металлов», Льюиса и Уилкинса «Современная химия координационных соединений», Шлефера «Комплексообразование в растворах» и зарубежные монографии: Мартелла и Кальвина «Chemistry of the Metal Chelate Compounds», Басоло и Пирсона «Mechanisms of the Inorganic Reactions», Чаберека и Мартелла «Organic sequestering Agents».

Считаю своим приятным долгом выразить свою искреннюю благодарность акад. В. И. Спицыну за ряд ценных замечаний, а также Л. К. Симоновой, Н. А. Чистяковой, Ю. С. Варшавскому и М. И. Гельфману за большую помощь в процессе работы над переизданием.

Июнь 1966 г. *А. Гринберг*

«При этом я предположил подтвердить над примером платиновых металлов два главных положения, еще мало распространенных между химиками: 1) двойные соли и т. п. соединения представляют постоянство типов и характера, сходное с тем, какое общеизвестно для разных солей, окислов и т. п., и 2) между способностью к образованию таких сложных соединений и высших форм окисления существует известная связь, т. е. некоторое качественное и количественное сходство. Я думаю, что для доказательства этих положений едва ли можно избрать ныне другой, более подходящий ряд фактов, чем тот, какой представляет нам история платиновых металлов. Воздерживаясь от резкого и одностороннего суждения о таких сложных вопросах, как те, которые представляются здесь на каждом шагу, я желал бы только поставить читателя на разные точки воззрения, могущие, по моему мнению, уяснить связь описываемых здесь явлений с совокупностью других, более разработанных данных нашей науки, и если мне удастся показать не только интерес, но и важное значение поднятых здесь вопросов, то я буду считать свое дело счастливо выполненным».

Д. И. Менделеев

«Основы химии», изд. 3-е (1877 г.), стр. 1380.

ВВЕДЕНИЕ

Приступая к изложению специального курса химии комплексных соединений, необходимо прежде всего остановиться на современном содержании самого понятия *комплексное соединение*.

Подразделение всех химических соединений на так называемые *простые*, или *атомные*, и *комплексные*, или *молекулярные*, наметилось после создания учения о валентности и внедрения в химию структурных представлений А. М. Бутлерова.

После того как способность различных элементов соединяться была охарактеризована числами валентности, оказалось, что строение многочисленных групп соединений не может найти себе удовлетворительного истолкования в рамках учения о валентности.

Выход из создавшегося затруднительного положения долгое время пытались искать в усовершенствовании классического учения о валентности, т. е. в таком его расширении, которое позволило бы включить в него и эти «непокорные» классы соединений. Однако многочисленные попытки в этом направлении кончились неудачей, и тогда предпочли противопоставить не укладывающиеся в рамки учения о валентности соединения обычным атомным соединениям, объединив их под названием *молекулярных соединений*.

Это название было выбрано с целью подчеркнуть, что в этом случае в сочетание вступают не атомы или радикалы, а целые молекулы, не претерпевающие при этом значительных изменений в структуре. Естественно было ожидать, что подобные соединения должны быть менее прочны, чем атомные.

Учитывая это обстоятельство, молекулярные соединения первоначально определяли как соединения, не укладывающиеся в рамки учения о валентности и не переходящие в парообразное состояние без разложения.

В дальнейшем, однако, выяснилось, что указанные два признака далеко не всегда совпадают и что существует немалое количество соединений, не подчиняющихся правилам учения о валентности и тем не менее весьма устойчивых.

Такое положение заставило основоположника современного учения о комплексных соединениях Альфреда Вернера [1] отказаться от старой терминологии и подразделить все определенные (т. е. подчиняющиеся закону постоянства состава) химические соединения на соединения *первого порядка* (простые соединения) и *высшего порядка* (продукты взаимного сочетания соединений первого порядка) *. Понятие соединение высшего порядка формально соответствует старому понятию молекулярное соединение, но в него не включается признак устойчивости и сохранения структуры молекул при сочетании.

Те соединения высшего порядка, которые устойчивы в водном растворе и не распадаются или лишь в очень небольшой мере распадаются на свои составные части, Вернер объединяет под названием комплексных соединений, используя термин, в обосновании которого принимал активное участие акад. В. А. Кистяковский (1890 г.) [2]. Таким образом, по Вернеру, комплексные соединения представляют частный случай соединений высшего порядка.

Подобного рода разделение является не вполне логически выдержанным, так как в него включен расплывчатый признак — степень распада соединений на компоненты.

Ввиду этого другие крупные специалисты в данной области (Л. А. Чугаев [3], П. Пфейффер и др.) не проводят различия между понятиями соединение высшего порядка и комплексное соединение, считая их равнозначными. Наряду с этим часто пользуются также и старым понятием — молекулярное соединение, освободив это понятие от элементов, характеризующих неустойчивость соединения.

Итак, Чугаев, Пфейффер и другие исследователи определяют соединения высшего порядка, или комплексные соединения как продукты сочетания молекул соединений первого порядка. Все же это определение отнюдь не является безупречным. С одной стороны, в рамки подобного определения вполне могут быть включены такие соединения, как H_2SO_4 (продукт сочетания SO_3 и H_2O), $AuCl_3$ (продукт сочетания AuCl и Cl_2) и т. п. С другой стороны, существует класс комплексных соединений (в частности, так называемые внутренние комплексные соли), которые не могут рассматриваться как продукты сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию молекул.

В связи с этим в литературе встречаются и другие попытки дать определение понятия комплексное соединение. Так, Ф. Файгль [4], много работавший именно с внутренними комплексными солями, определяет комплексные соединения как соединения, строение которых не может быть объяснено нормальным числом валентностей элементов. Б. В. Некрасов [5] определяет комплексные соединения как

* Понятие «соединения высшего порядка» впервые встречается у Берцелиуса.

«соединения, образующиеся путем стяжения составных частей, не связанного с возникновением новых электронных пар».

Эти определения отличаются от приведенного выше тем, что они основываются не на признаке состава, а выбирают в качестве критерия либо невозможность отразить строение соединения с помощью учения о валентности, либо известные представления о природе сил комплексообразования.

Однако каждое из этих определений точно так же является уязвимым. Против определения Файгля можно выставить то возражение, что в рамки его вмещаются также многие интерметаллические соединения, карбиды, силициды, бориды и тому подобные продукты, по своему химическому характеру весьма сильно отличающиеся от тех объектов, которые обычно понимаются под названием комплексные соединения и которые, как увидим из дальнейшего, объединяются на основе представлений координационной теории. Что же касается определения Некрасова, то ценность этого определения, к сожалению, несколько умаляется тем, что нет достаточно точных критериев наличия или отсутствия возникновения новых электронных пар, а также тем, что в рамки этого определения могут войти все соли, образующиеся путем стяжения ионов, например $BaSO_4$, NaCl и т. п.

Интересная попытка проанализировать понятие «комплексное соединение» с учетом состояния вещества в неводных растворах и в кристаллическом состоянии была сделана Я. А. Фиалковым [6].

О. Е. Звягинцев [7] высказал мнение, что в определении комплексных соединений должно быть подчеркнуто наличие в них центрального атома (или центральных атомов).

Ф. Гейн [8] в своей монографии определяет комплексные соединения примерно так же, как это делал Вернер, т. е. он считает комплексные соединения частным случаем соединений высшего порядка.

Джон Бэйлар [9] в своей книге воздерживается от точного определения понятия. Он ограничивается указанием на то, что так как комплексные (координационные) соединения сильно различаются по природе и стойкости, химики не пришли к согласию относительно определения этого понятия.

Кальвин и Мартелл [10] называют комплексным или координационным соединением продукт сочетания иона металла с донором электронов. Это собственно определение не комплексного соединения, а комплексного иона. Однако против определения можно сделать те же возражения, что и против определения Б. В. Некрасова.

Басоло и Пирсон [11] пишут, что координационные или комплексные соединения содержат центральный атом или ион (обычно металла), окруженный некоторым числом ионов или молекул. Можно видеть, что определение Басоло и Пирсона очень близко к определению Звягинцева и основано на координационной теории. Некоторые авторы кладут в основу определения интересующего нас понятия различие химических свойств комплексного соединения и его

компонентов. Так, Матье [12] пишет: «для определения термина «неорганический комплекс» мы выберем произвольно довольно широкую область экспериментальных условий и примем, что все соединения рассматриваемого типа, у которых в этих условиях *не проявляются* свойства составляющих их элементов или групп элементов, могут быть отнесены к комплексным соединениям».

Б. Ф. Ормонт [13] считает комплексными те соединения, в растворах которых концентрация ионов, входящих в состав комплексного иона, *исчезающе* мала по сравнению с концентрацией последнего.

В отношении этих определений можно сказать, что вопрос о проявлении или непроявлении комплексом свойств составляющих его компонентов часто может быть решен различно в зависимости от применяемого метода исследования и экспериментальных условий. Можно также подобрать множество комплексных ионов, в которых соотношение между концентрацией ионов, входящих в состав комплекса, и концентрацией неизмененного комплекса может колебаться в очень широких пределах.

Надо еще упомянуть о том, что А. К. Бабко [14], много работающий над ступенчатой диссоциацией комплексных ионов, называет комплексом всякую сложную группу, которая существует в растворе как одно целое, отличающееся по свойствам от компонентов, образующих комплекс. Примерно так же трактуются комплексы и Л. Г. Силленом [15].

С точки зрения Бабко комплексами должны быть названы, например, не только ионы $HgCl_4^{2-}$, но также продукты их вторичной диссоциации, а именно ион $HgCl_3^-$, молекула $HgCl_2$ и ион $HgCl^+$. На первый взгляд подобного рода подход может показаться несовместимым с определением комплексных или молекулярных соединений по признаку состава. Однако, если учесть, что ступенчатая диссоциация, как правило, происходит при участии молекул растворителя, становящихся на место отрывающихся координированных групп, то это противоречие отпадает, так как упомянутые продукты вторичной диссоциации могут быть рассматриваемы как компоненты комплексных солей типа $K[HgCl_3H_2O]$, $[HgCl_2(H_2O)_2]$ и $[HgCl(H_2O)_3]Cl$.

Нельзя не обратить внимания на то, что определение Бабко включает в рамки комплексов и такие ионы, как CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^- и т. п.

Сопоставляя сказанное, видим, что дать достаточно удовлетворительное определение понятия комплексное соединение чрезвычайно трудно. Причина этой трудности лежит в самом существе дела, которое заключается в том, что нет возможности провести достаточно четкую границу между так называемыми простыми и комплексными соединениями.

Гениальный Д. И. Менделеев [16] еще в 1877 г. писал:

«Сравнивая аммиачно-металлические соли с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, мы должны отнести первые к тому же классу молекулярных или частичных соединений, к которому причисляются последние, и действительно в них много признаков так называемых молекулярных соединений. Такими называют соединения целых частиц, не способные переходить в пар без разложения и не отвечающие атомности элементов. Так, гидрат H_2SO_4 считают за атомное соединение, а все другие соединения воды и серного ангидрида — за молекулярные, хотя сама серная кислота без разложения не переходит в пар и распадается на целые частицы SO_3 и H_2O.

Очевидно, что в понятии о молекулярных соединениях есть искусственность, вызванная господством учения о резко ограниченной способности элементов к соединениям. Считают для натрия пределом соединения форму NaX, например, Na_2O, NaCl, Na_2SO_4, а потому эти вещества и признают за атомные соединения, а все, что содержит еще большее количество X-ов, считают уже за молекулярные, например, $NaCl \cdot RCl_n$, $Na_2SO_4 \cdot RSO_4$, $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ и т. п.

Здесь, как и во многих других случаях, суждение делают не на основании плотности пара, которая неизвестна ни для одного натрового соединения, а судят по относительной прочности, по свойству давать продукты замещения и по условно принятой атомности элемента. Поэтому-то и должно видеть в характеристике молекулярных соединений временное и условное представление, не отвечающее действительности, а соответствующее только известному ряду уже сложившихся представлений, пущенных в ход преимущественно структуристами. Я думаю, что нет никакого права отделять молекулярные соединения от атомных, потому прежде всего, что нет возможности установить ограниченную атомность элементов, а прочность соединений есть дело изменчивое до того, что резкой границы между прочными и непрочными соединениями положить нельзя».

Точка зрения Д. И. Менделеева в основном сохраняет свое значение и в настоящее время. Имеющиеся новые факты и представления, которых не было во времена Менделеева, еще более рельефно подчеркивают невозможность сколько-нибудь строгого разграничения простых и комплексных соединений. Достаточно указать, что одно и то же соединение, в зависимости от термодинамических условий, в которых оно находится, может быть причисляемо то к категории простых, то к категории комплексных соединений. Например, хлористый натрий в парообразном состоянии состоит из отдельных молекул NaCl; в этом случае он представляет собой простое бинарное соединение. Если же взять ту же соль в кристаллическом состоянии, то, как показывает рентгеновский анализ, мы имеем дело с высокомолекулярным комплексным соединением $(NaCl)_n$, в котором каждый ион натрия симметрично окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия. Вода в парообразном состоянии отвечает простой формуле H_2O, а в жидком — комплексной ассоциированной формуле $(H_2O)_n$ и т. п.

После всего сказанного очевидно, что безупречного определения понятия комплексное соединение существовать не может. Но так как все же желательно дать хотя бы приближенное определение понятия, то можно остановиться на следующем.

Комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные

к существованию как в кристалле, так и в растворе. Частным случаем заряда такого сложного иона может быть нулевой. Это определение (разумеется также несовершенное) включает в себя также кислородные кислоты типа H_2SO_4 или соответствующие соли. Это обстоятельство, однако, не является недостатком, так как в ряде отношений целесообразно рассматривать подобные соединения как комплексные. Под указанное определение не подходят внутренние комплексные соли, но это совершенно естественно, так как внутренние комплексные соли сочетают в себе признаки как «молекулярных», так и атомных соединений и уже поэтому принципиально не могут быть втиснуты в рамки любого определения, рассчитанного на разграничение «атомных» и «молекулярных» соединений.

Применительно к некоторым особым группам комплексных соединений приходится принимать во внимание природу растворителя. Так, комплексные гидриды типа $LiAlH_4$, построенные из ионов Li^+ и AlH_4^-, могут существовать в кристаллическом состоянии и в ряде органических растворителей, но не в воде, где соответствующие комплексные ионы разлагаются с выделением молекулярного водорода.

При пользовании предложенным определением необходимо учитывать указанные ограничения.

С развитием работ по обнаружению и характеристике комплексов без выделения их из раствора часто приходится иметь дело именно с комплексными ионами независимо от возможности иметь в руках гипотетические соединения, в состав которых они могли бы входить.

Комплексные соединения первоначально изучались преимущественно в скандинавских странах, где сохранились традиции замечательного шведского химика Берцелиуса. Особенно существенную роль сыграли исследования Бломстранда, Клеве и Иергенсена. В конце XIX в. центр по изучению комплексных соединений переместился в лабораторию Вернера (Цюрих). После Великой Октябрьской социалистической революции обширные систематические исследования в области комплексных соединений ведутся в Советском Союзе. Это в особенности относится к комплексным соединениям платиновых металлов. Необходимость и важность развертывания исследовательских работ в этом направлении постоянно подчеркивал Д. И. Менделеев. Следует отметить, что в классическом труде Д. И. Менделеева «Основы химии» имеется ряд ценнейших соображений относительно причин образования, строения и свойств комплексных соединений. Принципиально важные комплексно-химические работы были уже в конце прошлого века выполнены акад. Н. С. Курнаковым [17]. Особенно важную роль в смысле создания центра по изучению комплексных соединений сыграла деятельность советского химика проф. Л. А. Чугаева [18], который не только сам выполнил ряд классических исследований в этой области, но и создал советскую школу комплексистов, успешно развивающуюся в настоящее время.

Количество работ, посвященных изучению комплексных соединений, с каждым годом все возрастает, что свидетельствует о большом значении работ в данной области химии и подтверждает исключительную научную проницательность Менделеева и Чугаева.

Особенно интенсивный рост химии комплексных соединений отмечается за последние 10—15 лет. В связи с разнообразием научных направлений сформировались новые центры исследований в различных странах. В Советском Союзе наряду с базой школы И. И. Черняева — Институтом общей и неорганической химии АН СССР и ленинградскими лабораториями, руководимыми автором этой книги, необходимо упомянуть широко развернувшиеся работы по приложению физико-химического анализа к изучению комплексных соединений в водных и неводных растворах [А. К. Бабко, Я. А. Фиалков, К. Б. Яцимирский (Киев), Н. П. Комарь (Харьков), И. В. Тананаев (Москва), а также работы А. В. Аблова (Кишинев)].

В Скандинавских странах (особенно в Дании и в Швеции) получили особое развитие теоретические и экспериментальные исследования ступенчатых равновесий в растворах комплексов (Я. Бьеррум, И. Леден, С. Фронеус, Л. Г. Силлен). В Дании наряду с этим были выполнены многочисленные исследования по спектрохимии комплексных соединений, проведенные в лаборатории Я. Бьеррума, К. Бальхаузеном и Х. К. Иергенсеном в развитие теории кристаллического поля, приложенной к изучению комплексных соединений Гартманом, Ильзе и Шлефером (ФРГ). Важные исследования в этом направлении проводятся также Оргелом (Англия).

В Цюрихе, благодаря работам Г. Шварценбаха и его учеников, получила большое развитие химия так называемых «комплексонатов», т. е. соединений ионов металлов с аминополикислотами («комплексонами»). Много работ по комплексонам выполняется также в Чехословакии (Пршибил) и в США (Мартелл).

В Англии химией комплексных соединений много занимаются Чатт и его ученики. Систематические исследования по кинетике и механизмам комплексообразования ведутся в Англии школой Ингольда и в США Басоло и Пирсоном. Басоло является учеником известного американского комплексника Бэйлара, который и в настоящее время много работает по стереохимии комплексных соединений.

Очень интересные исследования по синтезу новых типов комплексных соединений и по изучению свойств оптически деятельных комплексов ведутся в Австралии (школа Дуайера). Оптические свойства комплексных соединений успешно изучаются во Франции (Матье) и в Италии (Калиоти).

Попытаемся вкратце охарактеризовать роль и значение комплексных соединений в современной науке:

1. Комплексных соединений прежде всего очень много. Их много больше, чем так называемых простых соединений. Достаточно

вспомнить уже хотя бы тот только факт, что почти все соли способны образовывать кристаллогидраты, причем, как правило, одна и та же соль способна, в зависимости от условий, дать несколько кристаллогидратов различного состава. Если к тому же принять во внимание аммиакаты, аминаты, алкоголяты, эфираты и учесть возможность существования смешанных форм, то количество комплексных соединений станет практически бесконечным. Получается парадоксальное положение, при котором количество соединений, объясняемых с точки зрения учения о валентности, намного меньше, чем необъясняемых. Совершенно ясно, что комплексообразование представляет собой широко распространенное явление природы, требующее к себе пристального внимания.

2. Простота так называемых обычных соединений, или соединений первого порядка, является только кажущейся. Действительно, как уже было указано выше, вода имеет состав, отвечающий простой формуле H_2O, только в парообразном состоянии. Как в жидком, так и в твердом состоянии она является ассоциированной, что уже само по себе указывает на наличие межмолекулярного взаимодействия, не предусматриваемого обычным учением о валентности. То же самое относится и к ряду других соединений первого порядка, например к NaCl, NH_3, CH_3COOH и многим другим. Очевидно, что и ряд обычных бинарных соединений, как будто бы вполне хорошо укладывающихся в рамки учения о валентности, при детальном изучении оказывается способным к дальнейшему проявлению химического сродства, т. е. ненасыщенным.

3. В области комплексных соединений получили особое развитие пространственные представления о строении химических соединений. Громадное значение этого обстоятельства состоит в том, что наше представление о химическом соединении может быть сколько-нибудь законченным, если оно будет иметь не только арифметический, но и геометрический характер. Ведь все реальные тела трехмерны и, очевидно, мельчайшие частицы, из которых построены эти тела, т. е. молекулы, атомы и ионы, также должны характеризоваться протяженностью в трех измерениях. Между тем учение о пространственном строении химических соединений, или стереохимия, впервые созданная применительно к соединениям углерода, долгое время совершенно не затрагивала обширнейшей области неорганических соединений. Большой заслугой Вернера как раз и является создание стереохимии комплексных соединений.

В дальнейшем пространственные представления из области неорганических комплексов распространились и на простейшие неорганические соединения.

4. Пространственные представления, введенные для объяснения и истолкования ряда свойств комплексных соединений и составляющие основную неотъемлемую сущность координационной теории, оказались исключительно важными для химии твердого тела, или кристаллохимии, возникшей после открытия Лауэ. Если бы представление о координации, созданное в связи с истолкованием явлений изомерии у комплексных соединений, еще не существовало тогда, когда понадобилось расшифровать рентгенограммы солей, то эти понятия пришлось бы создавать независимо от учения о комплексах. Поскольку же эти понятия уже были созданы раньше, это чрезвычайно способствовало успехам кристаллохимии. Отсюда совершенно понятен большой интерес к химии комплексных соединений со стороны представителей смежных дисциплин — кристаллохимиков и геохимиков.

5. Д. И. Менделеев уже много лет тому назад писал:

«Можно думать, что некоторые особенности реагирования органических соединений (например, трудное — не солеобразное реагирование продуктов металепсии, малая скорость реакций и т. п.) зависят от тех же причин, какие ведут к образованию «комплексных» соединений. Для предстоящих периодов химии здесь, по мнению моему, содержится одна из важнейших и интереснейших задач, могущая осветить и смутно понимаемую область растворов и природу сил, управляющих образованием соединений». (Основы химии).

Действительно, известно, что процесс растворения обусловлен химическим взаимодействием растворяемого вещества с растворителем, приводящим к образованию комплексов. Детальное ознакомление со свойствами комплексов дает возможность глубже понять и механизм наступления электролитической диссоциации и подойти к важнейшему вопросу о состоянии ионов в растворе. Что же касается природы сил, управляющих образованием соединений, то и в этом отношении изучение комплексных соединений проливает свет на ряд вопросов теории химической связи.

6. В тесной связи с указанным в предыдущем пункте значением комплексных соединений для понимания состояния ионов в растворе необходимо упомянуть, что на основе изучения комплексных соединений удалось развить электростатическую теорию кислот и оснований.

7. Комплексные соединения имеют не только теоретическое, но и прикладное значение. В частности, они играют крупнейшую роль в развитии методов качественного и количественного анализа. Если в учебниках качественного анализа просмотреть характерные реакции на катионы всех аналитических групп, то легко убедиться, что около 30% описанных реакций связаны с получением или применением в качестве реагентов комплексных соединений. Значение комплексных соединений в анализе определяется в основном тем, что при проявлении побочно-валентного сродства индивидуальность отдельных элементов выявляется в гораздо большей мере, чем при проявлении химизма, отвечающего главной валентности. Поэтому часто возможно отличить, а иногда и отделить друг от друга такие элементы, которые при обычных ионных реакциях ведут себя аналогично. Кроме того, явление комплексообразования дает возможность

в широчайшем масштабе варьировать свойства каждого отдельного иона.

Так, для иона Cd^{2+} имеется в сущности лишь одна характерная ионная реакция, а именно образование желтого осадка CdS. Если, однако, присоединить к иону Cd^{2+} четыре молекулы аммиака (что происходит чрезвычайно легко), то возникший при этом новый ион $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ уже сильно отличается от исходного гидратированного иона Cd^{2+} по своей способности давать труднорастворимые комбинации с разными анионами. Так, ион $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ дает очень труднорастворимый перхлорат состава $[Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2$. Таких примеров очень много.

Особенно крупную роль в анализе играют комплексы, относящиеся к типу внутренних комплексных солей. Достаточно вспомнить такие общеизвестные реакции, как чугаевскую реакцию на никель (образование малиново-красного диоксимина никеля), как осаждение меди или железа купфероном (нитрозофенилгидроксиламином) и т. п.

Количество подобных специфических реакций с каждым днем все увеличивается. Наконец, почти неограниченные возможности для химического анализа представляет тот факт, что свойства компонентов комплекса испытывают определенные характерные изменения в результате самого акта комплексообразования. В качестве примера подобных явлений ограничимся лишь указанием, что борная кислота, чрезвычайно слабая сама по себе, может быть титруема как одноосновная кислота (с фенолфталеином) в присутствии ряда гидроксилсодержащих органических соединений. В данном случае кислотность усиливается за счет образования комплекса. В других случаях комплексообразование отражается на окислительных свойствах данного вещества. Так, трехокись молибдена и ее производные (молибдаты, свободная молибденовая кислота) чрезвычайно медленно восстанавливаются бензидином. Однако в присутствии следов фосфорной кислоты процесс восстановления идет весьма быстро. А так как этот процесс сопровождается появлением интенсивной синей окраски (молибденовый синий и темно-синий продукт окисления бензидина), то получаем чрезвычайно чувствительную реакцию на фосфорную кислоту, обусловленную изменением окисляющих свойств трехокиси молибдена за счет образования комплексной гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$.

В дальнейшем ознакомимся с основными закономерностями, определяющими изменение свойств компонентов комплексных соединений под влиянием факта комплексообразования.

8. Прикладное значение комплексных соединений особенно ярко выступает применительно к вопросам получения химически чистых металлов платиновой группы. В этой области благодаря специфическим особенностям этих металлов, являющихся резко выраженными комплексообразователями, все методы выделения из раствора, разделения и аффинажа целиком основаны на рациональном использовании свойств соответствующих комплексных соединений.

Наряду с этим комплексные соединения играют крупную роль в процессах, применяемых для разделения редкоземельных и трансурановых элементов, в химической технологии золота, никеля, кобальта, меди, в методах разделения щелочных металлов, в гальваностегии и др.

Недавно был предложен новый способ фиксации атмосферного кислорода, основанный на обратимом присоединении кислорода к некоторым комплексам кобальта.

9. Все в бо́льшей степени выявляется значение комплексных соединений в качестве катализаторов и промежуточных продуктов в органическом синтезе. Существенное значение в этом отношении может иметь изменение реакционной способности органических лигандов, наблюдающееся в результате их комплексообразования с тем или иным металлом. При этом важно, чтобы продукты сочетания органических молекул или ионов с металлом-комплексообразователем были достаточно лабильны для обеспечения повторяемости процесса.

В то же время, часто очень важной, особенно для процессов окислительно-восстановительного катализа, оказывается способность металла-комплексообразователя к проявлению переменной валентности.

В качестве нескольких примеров практически интересных процессов, протекающих под влиянием комплексов как катализаторов, можно привести:

а) реакции каталитического окисления углеводородов под действием солей Co(II), протекающие через посредство промежуточного образования перекисей и свободных радикалов;

б) реакции гидратации непредельных соединений типа известной реакции Кучерова, при которой ацетилен в присутствии солей ртути превращается в ацетальдегид;

в) реакции конденсации олефинов и производных ацетилена под действием карбонила никеля или цианида никеля (по Реппе [19]);

г) получение винилацетилена путем димеризации ацетилена в растворах, содержащих хлориды меди (I) (по Ньюланду [20] и Клебанскому [21]);

д) реакции полимеризации этилена и его аналогов по Циглеру [22] при помощи катализаторов, образующихся при взаимодействии четыреххлористого титана с триалкилами алюминия. Как известно, реакция Циглера вызвала переворот в производстве полиэтилена;

е) «оксо»-реакции, т. е. взаимодействие олефинов с окисью углерода и водородом, приводящее к образованию альдегидов.

Подобные реакции, осуществляемые в присутствии кобальта, идут через промежуточное образование таких комплексов, как $Co_2(CO)_8$ и $HCo(CO)_4$. В аналогичных реакциях синтеза по Фишер — Тропшу роль катализатора выполняют промежуточно образующиеся

карбонилы железа. Возможно, что подобные карбонилы обусловливают каталитическое действие железа на реакцию превращения водяного газа:

$$H_2O + CO \longrightarrow H_2 + CO_2$$

Итальянский химик Натта [23] и его сотрудники, развивая исследования Циглера, смогли получить полимеры различного пространственного строения, различающиеся также по способности к кристаллизации.

В большинстве случаев выяснение детального механизма протекания подобных реакций требует дальнейших исследований.

10. Комплексные соединения имеют большое значение в жизнедеятельности организмов. Так, гемоглобин и хлорофилл, важнейшие в биологическом отношении вещества, относятся к категории внутренних комплексных солей. Известный противодиабетный препарат инсулин, видимо — комплексное производное цинка. Витамин B_{12} (цианокобаламин), применяемый против анемии, оказался комплексным производным кобальта. Комплексно-связанные металлы — важнейшие составные части некоторых ферментов и, в частности, окислительных ферментов. Так, фенолоксидазы или энзимы, способные окислять фенолы или амины в хиноны, являются производными меди, а каталазы и пероксидазы — производными железа.

Несколько лет тому назад М. А. Азизову [24] удалось синтезировать комплексное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты, которое по своим свойствам во многих отношениях близко к витамину B_{12}.

11. Комплексные соединения, по-видимому, играют значительную роль в процессах протравного крашения и дубления.

12. Представления химии комплексных соединений существенны для объяснения химизма образования коллоидальных гидроокисей и некоторых других продуктов полимеризации неорганических соединений в растворах.

13. Большое значение имеют комплексные соединения и для радиохимии. Не говоря уже о значении комплексообразования для отделения радиоактивных элементов друг от друга, комплексные соединения очень важны для концентрирования радиоактивных изотопов и для получения препаратов с высокой удельной активностью. В этом отношении особенно эффективными являются реакции типа Сцилларда — Чалмерса, происходящие при облучении нейтронами таких соединений, как $[PtEnCl_2]$, $[CoEn_3]Cl_3$, $[IrEn_3]Cl_3$, $[RhEn_3]Cl_3$ и т. п.

Залогом успеха при таких реакциях является то, что при облучении центральный атом превращается в радиоактивный изотоп, который, оказавшись вне комплекса, не может с заметной скоростью вступать в обмен с неизмененными комплексными ионами; таким образом открывается возможность его отделения от исходного комплекса.

Все сказанное выше объясняет повышающийся интерес, который в последние годы проявляется к этому разделу общей химии.

Перейдем теперь к классификации комплексных соединений.

Как уже было сказано выше, комплексных соединений чрезвычайно много. В настоящем курсе ограничимся только важнейшими группами комплексов, а именно рассмотрим:

I. Продукты сочетания солей металлов с азотсодержащими компонентами:

а) Продукты сочетания солей с аммиаком (аммиакаты);
б) » » » » органическими аминами (аминаты);
в) » » » » другими компонентами (нитрилами, карбиламинами, амидами и т. п.)

К этому же разделу относятся также продукты соединения азотсодержащих оснований с кислотами, т. е. соединения типа аммониевых.

II. Продукты сочетания солей металлов с кислородсодержащими компонентами:

а) Продукты сочетания солей с водой (кристаллогидраты);
б) » » » со спиртами (алкоголяты);
в) » » » с эфирами (эфираты);
г) » » » » альдегидами и кетонами;
д) » » » » кислотами (ацидаты).

Сюда же должны относиться и продукты соединения кислородсодержащих оснований с кислотами, т. е. соединения типа оксониевых.

III. Продукты сочетания солей металлов с серусодержащими компонентами (сульфидами, тиоспиртами, тиоэфирами, тиомочевиной и т. п.).

IV. Комплексы типа двойных солей.

V. Внутренние комплексные соли.

VI. Полигалогениды, полисульфиды и их аналоги.

VII. Сложные кислоты (изо- и гетерополикислоты).

VIII. Комплексы с ненасыщенными молекулами типа олефинов, производных ацетилена, окисью углерода, окисью азота и т. п.

IX. Комплексные гидриды.

X. Комплексы, образованные сочетанием металлорганических соединений.

XI. Органические молекулярные соединения.

Мы не ставим себе целью детальное изучение отдельных групп комплексных соединений. Задача этой книги — ознакомить с особенностями комплексных соединений, с основными закономерностями, наблюдающимися в их составе, строении и реагировании, с методами, применяемыми при их изучении, а также с теми выводами, которые, будучи сделаны на основании изучения комплексных соединений,

представляют, однако, общехимический интерес. В соответствии с этим отдельные представители комплексных соединений, с которыми придется встречаться в курсе, имеют не самодовлеющий интерес, но важны лишь постольку, поскольку они демонстрируют то или иное существенное явление.

Остановимся сейчас на отдельных только что перечисленных группах комплексных соединений.

Особенно важны соединения с азотсодержащими компонентами, потому что они представляют собой наиболее хорошо изученную группу комплексов, при исследовании которых были, в частности, установлены основные принципы координационной теории.

В этом отношении совершенно исключительную роль сыграли аммиакаты и аминаты кобальта, хрома и металлов платиновой группы. С рассмотрения свойств этих соединений и начнем систематическую часть курса. Тем не менее, не следует думать, что только соли некоторых металлов одарены способностью к комплексообразованию с азотсодержащими компонентами. Такое представление было бы совершенно неправильным. Наряду с аммиакатами тяжелых металлов типа:

$CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 5NH_3$,

$PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 3NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_2 \cdot 3NH_3$, $PtCl_2 \cdot 4NH_3$,

$NiBr_2 \cdot 6NH_3$, $RhCl_3 \cdot 5NH_3$, $CuCl_2 \cdot 4NH_3$

и т. п. известны также аммиакаты, образованные солями щелочных и щелочноземельных металлов. Так, известны аммиакаты состава $MgCl_2 \cdot 6NH_3$, $CaBr_2 \cdot 6NH_3$, $NaI \cdot 6NH_3$, $KI \cdot 6NH_3$ и др.

Различие между более широко известными и более детально изученными аммиакатами солей тяжелых металлов и только что упомянутыми аммиакатами щелочных и щелочноземельных галогенидов заключается лишь в неодинаковой устойчивости. Так, аммиакаты солей тяжелых металлов в большинстве случаев устойчивы в водном растворе, между тем как аммиакаты типа $NaI \cdot 6NH_3$ и $CaBr_2 \cdot 6NH_3$ водой разрушаются. Однако это различие носит не качественный, а чисто количественный характер. Можно подобрать ряд аммиакатов, занимающих промежуточное положение между столь устойчивыми продуктами, как, например, аммиакаты солей Pt(IV) или Co(III), и такими неустойчивыми, как аммиакат иодида натрия. Впоследствии остановимся значительно подробнее на тех факторах, которые определяют как устойчивость аммиакатов, производящихся от разных металлов, так и преимущественную склонность разных металлов к образованию комплексов с аммиаком или с водой.

Различие в устойчивости определяет и способы получения. Устойчивые в водном растворе аммиакаты в большинстве случаев могут

быть получены путем прямого взаимодействия растворов соответствующих солей с аммиаком. Неустойчивые аммиакаты типа $CaBr_2 \cdot 6NH_3$ и $NaI \cdot 6NH_3$ могут быть получены при действии газообразного NH_3 на соответствующие твердые соли или при проведении реакции в соответствующем неводном растворе.

Аминаты также сыграли (и ныне играют) крупную роль в развитии учения о комплексных соединениях. В качестве примера аминатов можно привести хотя бы следующие соединения: $CoX_3 \cdot 3En$, $CoX_3 \cdot 2En$, $NiX_2 \cdot 3En$, $PtX_4 \cdot 3En$, $PtX_4 \cdot 2En$, $PtX_2 \cdot 2En$, $PtX_2 \cdot 4Py$, $CuX_2 \cdot 4Py$ и др. Эти соединения в большинстве случаев могут быть получены путем непосредственного взаимодействия солей с соответствующими аминами в водных или неводных растворах.

Способность к комплексообразованию зависит от природы применяемого амина. Легче всего получаются и являются наиболее устойчивыми комплексы с 1,2-диаминами, в частности, с этилендиамином и пропилендиамином. Особая устойчивость производных этилендиамина (превосходящая устойчивость аммиакатов) впоследствии станет понятной в связи с рассмотрением вопроса об устойчивости комплексных соединений, содержащих пяти- и шестичленные циклы.

Из алифатических моноаминов наиболее склонны к комплексообразованию первичные амины (метиламин, этиламин, пропиламин).

С разветвлением цепи тенденция к комплексообразованию уменьшается. Из ароматических и гетероциклических аминов чаще всего приходится сталкиваться с производными анилина, толуидинов и особенно пиридина, который является одним из наиболее распространенных реактивов химии комплексных соединений.

Само собою разумеется, что высказанные здесь обобщения относительно способности отдельных аминов к комплексообразованию носят характер самых общих качественных закономерностей эмпирического типа, не свободных от исключений.

Относимые к этой же группе комплексов соединения типа аммония принципиально не отличаются от других соединений этого типа и представляют собой аммиакаты (или аминаты) водорода.

Из соединений с кислородсодержащими компонентами наиболее крупную подгруппу представляют собой кристаллогидраты. Этот богатейший в количественном отношении класс комплексов изучен гораздо менее, чем соединения с азотсодержащими компонентами, главным образом, вследствие значительно меньшей их устойчивости.

Тем не менее из дальнейшего будет видно, что и по отношению к кристаллогидратам координационная теория дает очень много, — с одной стороны, благодаря наличию генетической связи между аммиакатами и кристаллогидратами, а с другой, — благодаря результатам изучения кристаллогидратов новейшими физическими методами (рентгенографический и электронографический анализ).

Примером соединений с серусодержащими компонентами могут служить: $PtCl_2 \cdot 4(CH_3)_2S$, $PtCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$, $PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$, $PtCl_2 \cdot 4CS(NH_2)_2$, $HgCl_2 \cdot 2CS(NH_2)_2$. Соединений этого типа, получающихся обычно при прямом взаимодействии солей соответствующих металлов с тиопроизводными в водных или неводных растворах, придется коснуться, главным образом, при рассмотрении закономерностей образования и реагирования платиновых комплексов. Аналогично тому, как это уже было отмечено по отношению к 1,2-диаминам, и здесь способные к замыканию цикла дисульфиды (например $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$) дают при прочих равных условиях более прочные комплексы, чем моносульфиды (Л. А. Чугаев).

Далее идут комплексы типа двойных солей. Применительно к этой группе соединений не будем придерживаться встречающегося еще в некоторых учебниках деления солей на так называемые комплексные и двойные.

Как известно, к группе комплексных солей было принято относить соединения типа $K_4[Fe(CN)_6]$ или $K_3[Fe(CN)_6]$, в водном растворе не распадающиеся заметным образом на простые составные части. Эти соли электролитически диссоциируют на ионы K^+ и $[Fe(CN)_6]^{n-}$, причем комплексный ион лишь в ничтожной степени распадается на ионы железа и CN^-. Наоборот, двойными солями считались соли типа квасцов, которые в водном растворе ведут себя как сумма простых солей, из которых они построены.

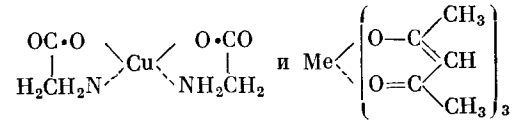
Детальное изучение этого вопроса показало, что нет никакой возможности провести сколько-нибудь резкую границу между этими типами соединений. Можно привести много примеров солей, занимающих промежуточное положение между ферроцианидами и квасцами, так как степень устойчивости комплекса может варьировать в широчайших пределах. Кроме того, можно показать, что в растворах всех типичных комплексных соединений все же, хотя бы и в ничтожной степени, присутствуют простые ионы, а в растворах двойных солей можно чувствительными методами обнаружить небольшие количества комплексных ионов.

Учитывая все это, мы и будем относить к комплексам типа двойных солей все соединения, которые представляют собой продукты сочетания молекул отдельных солей, порознь способных к самостоятельному существованию.

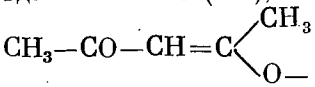
Таким образом, к этой группе соединений относятся такие вещества, как $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[PtCl_6]$, $Na_2[PtCl_6]$, $K_2[PdCl_4]$, $K_2[Hg(CN)_4]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Fe(SO_4)_2$ и т. п. Сюда же примыкают соответствующие свободные кислоты, например, H_2PtCl_6, $H_4Fe(CN)_6$.

Комплексы этого типа также хорошо изучены и сыграли большую роль при разработке координационной теории.

В качестве примера внутренних комплексных солей, о значении которых уже упоминалось выше, можно привести соединения



где Me — Cr(III), Fe(III), Co(III), Al(III); $NH_2CH_2COO—$ и



соответственно остатки гликоколя и энольной формы ацетилацетона.

Наиболее простым представителем группы полигалогенидов является хорошо известный из аналитической практики триодид калия KI_3, т. е. продукт присоединения молекулы I_2 к молекуле KI.

Из комплексов, относящихся к категории сложных кислот, достаточно упомянуть о фосфорномолибденовой кислоте $H_7P(Mo_2O_7)_6$, а также о ее близком аналоге фосфорновольфрамовой кислоте, применяемой в качестве реагента на белки и алкалоиды.

Другие примеры этих соединений здесь не приводятся, так как им будет посвящена особая глава.

Комплексы с ненасыщенными молекулами представляют большой многосторонний интерес. Первым соединением такого типа была так называемая соль Цейзе [25] состава $KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$, полученная в 1827 г. при нагревании $PtCl_4$ со спиртом с последующим добавлением хлорида калия. В дальнейшем эту соль удалось синтезировать путем взаимодействия солянокислого раствора $PtCl_2$ с этиленом с добавлением хлорида калия (Бирнбаум [26]), а также при действии этилена на подкисленный HCl концентрированный раствор хлороплатинита калия (Черняев и Гельман [27]). В настоящее время известно большое количество соединений Pt(II), которые в качестве лиганда содержат этилен, его аналоги (пропилен, бутилен и т. п.), стирол, ацетилен, а также аллиламин, аллиловый спирт, циклогексен, инден и молекулы окиси углерода или окиси азота. Большой вклад в эту область представили работы А. Д. Гельман [28], Д. Чатта [29] и его сотрудников, а также Э. О. Фишера [30] и Наста [31].

Известны также соединения с ненасыщенными молекулами, производящиеся от Pd(II), Fe(II), Cu(I), Ag(I), Hg(II) и некоторых других металлов. Из производных железа особенно интересен продукт состава $FeC_{10}H_{10}$, который представляет собой дициклопентадиенил Fe(II), т. е. $Fe(C_5H_5)_2$. Это соединение нерастворимо в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. Оно часто в литературе обозначается как «ферроцен». При помощи окислителей оно может быть переведено в соединение Fe(III),

содержащее одновалентный катион $Fe(C_5H_5)_2^+$. Очень интересные химические свойства ферроцена и его аналогов были предметом обширных исследований А. Н. Несмеянова [32], а также английских исследователей и прежде всего Вилкинсона и Коттона [33], а также Моффита [34].

Вилкинсон и его сотрудники получили дициклопентадиенильные производные целого ряда металлов, обладающих незаполненными *d*-орбитами. Эти соединения чрезвычайно интересны с точки зрения теории химической связи. В этом отношении наряду с ними могут быть упомянуты синтезированные Э. Фишером дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$ и некоторые его аналоги.

Огромную группу соединений с ненасыщенными лигандами представляют собой карбонильные и нитрозильные соединения металлов. Первыми синтезированными карбонилами металлов были карбонилы никеля $Ni(CO)_4$ и железа $Fe(CO)_5$. В дальнейшем были получены многочисленные одно- и многоядерные карбонилы, карбонилгидриды, карбонилгалогениды. Большую роль в исследовании этих групп соединений сыграли исследования немецкого химика Гибера [35]. Как уже было упомянуто на стр. 15, карбонильные комплексы, повидимому, играют существенную роль в механизме ряда органических реакций.

Нитрозильных комплексов также известно очень много. Группа NO может входить в состав химических соединений, как нейтральная молекула, как положительная группа NO^+, как отрицательная группа NO^- и, наконец, как депротонированная молекула NH_2OH (В. Якуб) [36]. Решение вопроса о функции группы NO во многих случаях отнюдь не является простым и далеко не всегда является однозначным.

Комплексные гидриды и близко стоящие к ним комплексы, образованные сочетанием металлорганических соединений, привлекли внимание химиков в последние годы. Некоторые из подобных соединений имеют большое практическое значение. Прежде всего это относится к комплексным гидридам типа $LiAlH_4$, которые формально могут рассматриваться как сочетание LiH и AlH_3. Подобные соединения являются очень сильными восстановителями, широко применяемыми как в органическом синтезе, так и в химии комплексных соединений.

В качестве примера комплексных металлорганических соединений можно привести $Na[Zn(C_2H_5)_3]$ или $Li_3[Cr(C_6H_5)_6]$.

Комплексы с участием металлорганических соединений отнюдь не ограничиваются случаем сочетания металлалкилов первого порядка. Металлалкилы могут соединяться не только друг с другом, но также и с соединениями иной химической природы, например с четыреххлористым титаном.

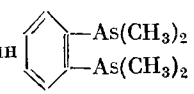
Так, как уже упоминалось на стр. 15, катализаторы Циглера образуются при взаимодействии $Al(C_2H_5)_3$ с $TiCl_4$.

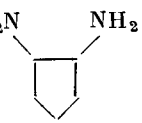
Объем данной книги очень увеличился бы, если бы мы добавили новые главы, посвященные рассмотрению только что упомянутых групп комплексных соединений. Наличие ряда других монографий позволяет избежать этого. Так, соединения с ненасыщенными молекулами довольно подробно рассмотрены в книге Бэйлара [9], комплексные гидриды — в монографии А. Херда [37], органические молекулярные соединения в книге Гейна [8].

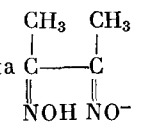
Разумеется, мы будем возвращаться к соединениям указанных типов, если в этом встретится необходимость в связи с рассмотрением тех или иных вопросов общего характера.

СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЛИГАНДОВ

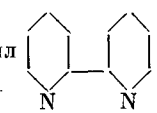
An — остаток α-аланина $CH_3—CHNH_2—COO—$

As—As — о-фенилбисдиметиларсин 

Cyc — 1,2-*транс*-циклопентандиамин 

DH — остаток диметилглиоксима 

Dien — диэтилентриамин $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

Dp — α, α′-дипиридил 

E_3As — триэтиларсин, $As(C_2H_5)_3$

El — этилен C_2H_4

En — этилендиамин CH_2NH_2 | CH_2NH_2

E_3P — триэтилфосфин $P(C_2H_5)_3$

E_2S — диэтилсульфид $S(C_2H_5)_2$

Et — этиламин $C_2H_5NH_2$

Etm — этаноламин $HOC_2H_4NH_2$

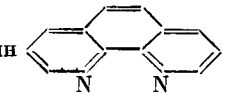
Gl — остаток гликоколя $NH_2CH_2COO^-$

Hx — гидроксиламин $H_2N—OH$

Hz — гидразин $H_2N—NH_2$

M_3P — триметилфосфин $P(CH_3)_3$

Mt — метиламин CH_3NH_2

o-Ph — о-фенантролин 

Phenen — фенилэтилендиамин $H_2N-CH(C_6H_5)-CH_2NH_2$

Ph_3P — трифенилфосфин $P(C_6H_5)_3$

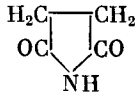
Pn — пропилендиамин $CH_3CHNH_2CH_2NH_2$

Prc — остаток пирокатехина

Pr_3P — трипропилфосфин $P(C_3H_7)_3$

Pr_2S — дипропилсульфид $S(C_3H_7)_2$

Py — пиридин C_5H_5N

Suc — сукцинимид 

Thio — тиомочевина $CS(NH_2)_2$

Tr — триметилендиамин $NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

Trien — триэтилентетрамин $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

Глава I

СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСА-, ПЕНТА- И ТЕТРАМИНОВОГО ТИПОВ

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ И ТИПА ИОННОГО РАСПАДА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению вопросов строения комплексных соединений, необходимо ознакомиться с их важнейшими свойствами и методами их исследования: лишь после этого можно будет достаточно критически подойти к оценке излагаемых в дальнейшем теоретических построений.

Понятие о комплексном соединении возникло на основе изучения реакций, происходящих в растворах. Первоначально в химии комплексных соединений господствовал так называемый препаративный метод, т. е. метод, связанный с выделением из растворов определенных соединений. На основе данных, добытых препаративным методом, была создана координационная теория.

В дальнейшем стали широко применяться методы физико-химического анализа, позволяющие охарактеризовать состав и устойчивость комплексных соединений, не выделяя их из раствора. Мы начнем с препаративного метода и в качестве объекта для первоначального ознакомления с областью комплексных соединений возьмем хорошо изученные аммиакаты солей кобальта.

Если взять водный раствор хлорида кобальта, к которому добавлено некоторое количество хлорида аммония и аммиака, и подвергать его окислению кислородом воздуха (на практике это обычно осуществляется путем просасывания воздуха через раствор), то спустя некоторое время из раствора выпадает несколько веществ, различающихся по окраске и растворимости. Из этих нескольких веществ, относительные количества которых могут меняться в зависимости от условий опыта, интересны три. Одно из них представляет собой оранжево-желтые кристаллы эмпирического состава $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. В соответствии со своей окраской оно получило название *лутеосоли* (от латинского luteus — желтый). Второе вещество представляет собой кирпично-красные кристаллы состава $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ (розеосоль), а третье — малиново-красные кристаллы состава $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ (пурпureосоль). Все эти вещества могут быть отделены друг от друга, а также и от других могущих здесь образоваться продуктов благодаря неодинаковой растворимости

в воде. Из указанных трех соединений наиболее труднорастворимой является пурпуреосоль (0,4%).

В первую очередь обратим внимание на лутеосоль. Приготовим водный раствор этой соли и начнем его испытывать путем действия различных реагентов. Сначала испытаем с помощью индикаторов реакцию раствора. Оказывается, что, несмотря на высокое содержание аммиака, раствор этой соли обнаруживает нейтральную реакцию на лакмус. Более чувствительными приемами можно установить для этой соли даже кислую реакцию, хотя и очень слабую. Во всяком случае совершенно очевидно, что в растворе этой соли нет свободного аммиака. Более того, действие щелочи на эту соль при обыкновенной температуре также не приводит к выделению аммиака. Аммиак обнаруживается лишь при кипячении, причем из раствора тогда выделяется Co_2O_3. Реакции на ион кобальта (добавление карбонатов и фосфатов) точно так же дают отрицательный результат. Реакция на ион хлора (добавление $AgNO_3$), напротив, оказывается резко положительной. Если собрать выделившийся хлорид серебра и взвесить его, то оказывается, что $AgNO_3$ уже на холоду осаждает весь хлор, содержащийся в соединении. Если отфильтровать хлорид серебра, а желтый фильтрат концентрировать, то выпадает также окрашенное в желтый цвет кристаллическое соединение состава $Co(NO_3)_3 \cdot 6NH_3$.

Сопоставляя результаты только что описанных реакций, можно прийти к заключению, что в соединении $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ нет ни свободного аммиака, ни свободных ионов кобальта и что весь хлор находится в виде обычных ионов хлора. Реакция обменного разложения с $AgNO_3$ может быть изображена уравнением:

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl \downarrow + Co(NO_3)_3 \cdot 6NH_3$$

Если подействовать на лутеосоль концентрированной серной кислотой, то выделяется хлористый водород и из раствора выпадает желтая соль состава $Co_2(SO_4)_3 \cdot 12NH_3$.

Соответствующая реакция может быть написана так:

$$2CoCl_3 \cdot 6NH_3 + 3H_2SO_4 = Co_2(SO_4)_3 \cdot 12NH_3 + 6HCl \uparrow$$

По отношению к концентрированной серной кислоте лутеосоль ведет себя, как обычные хлориды гетерополярной структуры. Связь же кобальта с аммиаком остается ненарушенной.

Далее, лутеосоль вступает в реакции обменного разложения с рядом солей, например с KBr, KI, $K_2C_2O_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и многими другими и во всех случаях наблюдается одно и то же явление, уже знакомое по реакциям с $AgNO_3$ и H_2SO_4. Это явление состоит в том, что ионы хлора лутеосоли с большой легкостью заменяются другими кислотными остатками, причем получаются соли, всегда содержащие шесть молекул аммиака на один атом кобальта. Создается совершенно определенное впечатление, что во всех этих солях ($CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $CoBr_3 \cdot 6NH_3$; $Co_2(SO_4)_3 \cdot 12NH_3$ и т. п.) содержится один и тот же радикал $Co(NH_3)_6$, без изменений переходящий при реакциях двойного обмена из одного соединения в другое.

Этот вывод, сделанный на основании сопоставления результатов изучения реакций двойного обмена, приводит к следующей формуле лутеосоли: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В этой формуле квадратные скобки указывают состав комплексного иона *.

Таким образом, на примере соединения $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ мы ознакомились с химическими методами определения состава комплексного иона.

Эти методы, следовательно, состоят в сопоставлении результатов изучения реакций двойного обмена. Само собой разумеется, что подобный путь приводит к положительным результатам только в тех случаях, если комплексный ион обладает достаточной степенью прочности.

Слово «прочный» часто применяют к комплексным ионам, длительно сохраняющимся в растворе без заметного распада на составные части. Подобная наблюдаемая на опыте «прочность» может отвечать *равновесию*, практически нацело смещенному в сторону недиссоциированного комплекса (термодинамическая прочность) или же может быть обусловлена *кинетическими* причинами, т. е. крайней *медленностью установления* равновесия. Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является характерным примером «прочности» второго типа. Таубе называет подобного рода комплексы «инертными», противопоставляя их «лабильным». Уже много раньше французские химики Юрбен и Сенешаль [2] по сходным соображениям подразделяли комплексы на «совершенные» (parfaits) и «несовершенные» (imparfaits). При этом термин совершенный примерно соответствует термину «инертный», а несовершенный — термину «лабильный».

Для выделения из раствора комплексных ионов очень важным является подыскание противоположно заряженных ионов, с которыми данный ион дает труднорастворимую комбинацию. Существенно располагать руководящими указаниями для сознательного подбора таких осаждающих реактивов. Уже давно было подмечено, что весьма часто удается получать труднорастворимые комбинации за счет взаимодействия ионов большого и примерно равного объема. Так, двукратно положительно заряженные комплексные катионы, содержащие Pt(II), а также и многие аналогичные ионы, производящиеся от других металлов, можно осаждать такими анионами, как $PtCl_4^{2-}$, пикрат-ион, пикролонат-ион и т. п. Совершенно тот же принцип может быть применен и для выделения из раствора комплексных анионов.

К. Б. Яцимирским [3] с помощью энергетических расчетов было показано, что минимальная растворимость комплексных солей достигается при некотором

* Не следует думать, что комплексный ион обладает неограниченной прочностью. Под действием некоторых реагентов он может быть разрушен. Так, добавление к раствору лутеосоли сульфида аммония вызывает осаждение CoS. Количественная характеристика прочности данного комплексного иона и указания на его метастабильность даны в главе IX.

определенном для каждого типа солей отношении радиуса катиона к радиусу аниона, колеблющемся в пределах от 0,7 до 1,1.

Чисто химические методы определения состава комплексных ионов и типа ионного распада комплексных солей целесообразно сочетать с применением физико-химических методов.

Так, можно подвергнуть раствор комплексной соли криоскопическому или эбулиоскопическому исследованию. В частном случае лутеосоли обнаружится, что величина понижения точки замерзания примерно в 4 раза больше, чем вычисляется в предположении отсутствия электролитической диссоциации. Это подкрепляет сделанный уже на основании химических реакций вывод о том, что данная соль представляет собой сочетание трехвалентного положительного иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и трех ионов Cl^-. Само собой разумеется, что выводы, делаемые на основании криоскопии или эбулиоскопии, имеют совершенно определенный смысл только в том случае, если они согласованы с данными предварительного химического исследования. Так, если бы не было известно, что в соединении $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ имеется ионный хлор, нет свободного аммиака и нет свободных ионов кобальта, то на основании только криоскопических данных нельзя сделать определенного вывода о состоянии соединения в растворе.

Чрезвычайно удобным и широко применяемым физико-химическим методом изучения комплексных соединений является измерение электропроводности их растворов.

Этот метод был введен в практику Вернером и применен им для обоснования высказанной им же координационной теории, которая будет подробно рассмотрена в дальнейшем. Принцип метода состоит в том, что можно установить некоторые средние цифры, около которых колеблются величины молекулярной электропроводности соединений, распадающихся на определенное число ионов. Так, если брать растворы, содержащие 1 *моль* соли на 1000 *л* воды, то при 25° С соединения, распадающиеся на два иона, дают величины молекулярной электропроводности, близкие к 100 *, соединения, распадающиеся на три иона, дают величины, близкие к 250. Для соединений, распадающихся на четыре и пять ионов, соответственно получаются величины, близкие к 400 и 500.

Самая возможность существования такого сравнительно простого соотношения между типом ионного распада комплекса и величиной молекулярной электропроводности обусловлена тем, что к комплексным электролитам применимы все закономерности, характеризующие обычные сильные электролиты.

Когда речь идет о столь разбавленных растворах, как миллимолекулярные, то можно с большим основанием говорить о том, что рас-

* Размерность молекулярной электропроводности: $ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. В тексте книги величины молекулярной электропроводности обычно приводятся без указания размерности.

творенные соли близки к состоянию полной диссоциации (как это понимается по Аррениусу), а следовательно, величина их молекулярной электропроводности слагается из величин подвижностей соответствующих ионов. Если же принять во внимание, что величины подвижности таких ионов, как Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, K^+, NH_4^+ сравнительно мало отличаются друг от друга, а также близость величин подвижностей комплексных ионов определенной валентности, то возможность установления соотношений между величиной молекулярной электропроводности μ и типом ионного распада становится принципиально понятной. Приведем некоторые данные (табл. 1), иллюстрирующие упомянутые соотношения (V — объем раствора в *л*, в котором растворен 1 *моль* соединения).

Указанные соотношения дают исследователю возможность весьма быстро решить вопрос о числе ионов, на которое распадается данное комплексное соединение. В частности, приведенные в табл. 1 данные в полной мере подтверждают сделанный уже ранее вывод о том, что соль $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ распадается на четыре иона.

Во избежание недоразумений, связанных с чисто механическим применением этого метода, считаем необходимым подчеркнуть, что для правильного истолкования результатов измерений необходимо учитывать не только *число* ионов, на которые распадается молекула электролита, но и их *заряд*. Указанные «нормы» электропроводности относятся к случаям, когда молекулы диссоциируют на комплексный ион и *одновалентные* (положительные или отрицательные) ионы, т. е. к электролитам типа Me^+X^-, $Me^{2+}X_2^-$, $Me_2^+X^{2-}$ и т. д. Если же имеем дело с электролитом иного типа, например, с $CdSO_4$, то молекулярная электропроводность такой соли, также распадающейся только на *два* иона, разумеется, не будет близка к 100. При указанных выше условиях измерения она будет близка к 268 (сумма подвижностей Cd^{2+} и SO_4^{2-} при 25° С). В подобных (и более сложных) случаях необходимо сравнивать найденное на опыте значение молекулярной электропроводности не с приведенными нормами, но непосредственно с суммой подвижностей ионов, получающихся при диссоциации электролита.

Однако, если вычислять не молекулярную электропроводность, а эквивалентную, то значения будут близки к приведенным выше нормам.

Если водный раствор комплекса характеризуется кислой или щелочной реакцией, то нужно вносить поправку на долю участия ионов H^+ или OH^- в общей величине электропроводности. Как правило, целесообразно комбинировать измерение молекулярной электропроводности растворов комплексов с измерением pH.

Для ионов H^+ эта поправка может быть найдена по формуле

$$\mu_{H^+} = \frac{[H^+]\,350}{C}$$

Таблица 1

Молекулярная электропроводность электролитов

Двойные электролиты

V	NaCl	$KClO_3$	$AgNO_3$	V	$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$
				125	96,6	—
128	113	122	126	250	101,3	92,7
256	115	125	128	500	103,5	97,0
512	117	126	130	1000	106,0	99,3
1024	118	127	131	2000	111,8	105,2

Тройные электролиты

V	$BaCl_2$	$MgBr_2$	K_2SO_4	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	$K_2[PtCl_6]$
128	224	215	246	257,8	238,2
256	237	223	257	266,2	246,4
512	248	230	265	273,6	251,4
1024	260	235	273	279,2	256,8

Четверные электролиты

V	$AlCl_3$	$CeCl_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	$K_3[Fe(CN)_6]$
128	342	366	346	354	372
256	371	381	383	390	397
512	393	393	412	420	418
1024	413	408	432	442	435

Пятерные электролиты

V	$K_4[Fe(CN)_6]$	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$K_4[U(C_2O_4)_4]$ [3]
128	432	—	428
256	477	433	473
512	520	485	492
1024	558	528	523

где μ_{H^+} — «вклад» ионов H^+ в общую величину молекулярной электропроводности μ;

C — молярная концентрация растворенного комплекса;

350 — величина подвижности иона H^+ при 25° С.

Разумеется, если измерения проводятся при другой температуре, то нужно заменить величину 350 на величину подвижности иона H^+ при соответствующей температуре.

Не следует думать, что установленный в результате опыта факт соответствия величины молекулярной электропроводности значению, характерному для электролита, распадающегося на n ионов, в то же время является доказательством сохранения в растворе в неизменном виде иона, содержащегося в исходном комплексе. Так, молекулярная электропроводность соли $K[PtNH_3Cl_3]$ при $V = 1024$ *л* и 25° С равна 106. Эта величина характерна для бинарного электролита и ее обычно рассматривали как доказательство распада соли на ионы K^+ и $[PtNH_3Cl_3]^-$. Опыты автора и Г. А. Шагисултановой [4] показали, что эта соль в растворе довольно быстро взаимодействует с водой:

$$K[PtNH_3Cl_3] + H_2O \rightleftarrows KCl + [PtNH_3H_2OCl_2]$$

Если учесть, что в результате такого превращения *число* ионов практически не меняется, и незначительно изменяется лишь их *подвижность*, можно наблюдать сравнительно небольшое увеличение молекулярной электропроводности при значительной степени превращения по уравнению, приведенному выше.

Иногда величина молекулярной электропроводности мало изменяется даже при изменении *числа* ионов в растворе. Так, нелегко без привлечения дополнительных методов лишь по величине молекулярной электропроводности отличить раствор, содержащий ионы $2K^+$ и $[PtCl_4]^{2-}$, от раствора, содержащего ионы $2K^+$, $[PtCl_3H_2O]^-$ и Cl^-. Эти замечания следует иметь в виду при пользовании методом Вернера — Миолати.

В ряде случаев весьма удобным и быстрым в выполнении методом, позволяющим независимо решать вопрос о заряде комплексных катионов, является метод определения концентрационного порога коагуляции отрицательно заряженных золей (например As_2S_3). В соответствии с правилом Шульце-Гарди, коагулирующее действие иона в первую очередь определяется его зарядом. Если речь идет о простых ионах, не образующих труднорастворимых в воде сульфидов, то для коагуляции золя As_2S_3 требуется, чтобы одновалентные ионы присутствовали в концентрации порядка 50—60 *ммоль/л*. Для двухвалентных ионов порог коагуляции снижается до ~0,7—0,8 *ммоль/л*, для трехвалентных он составляет в тех же единицах ~0,05, для четырехвалентных ~0,005. Применительно к тяжелым металлам, дающим труднорастворимые сульфиды (Pb, Hg, Ag и т. п.), наблюдаются некоторые отступления от указанных норм в сторону

усиления коагулирующего эффекта. Особенно сильные отступления наблюдаются для сильно адсорбирующихся органических катионов (ионы анилиния, стрихниния и т. п.).

В работах ряда авторов встречались отдельные примеры успешного применения этого метода для определения заряда комплексных ионов. В частности, это был один из путей, применявшихся Л. А. Чугаевым [5] для доказательства трехвалентности иона $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, входящего в состав синтезированных им пентамминов Pt(IV) (соли Чугаева). На стр. 75 упоминается об успешном применении этого метода для изучения скорости процесса гидратации празеохлорида.

Систематическое исследование коагулирующей способности комплексных катионов различной валентности, а также катионов, различающихся природой центрального иона и составом внутренней координационной сферы, показало, что правило Шульце-Гарди в *общем* сохраняет силу и для комплексных катионов с достаточно устойчивой внутренней сферой. Абсолютные значения порогов коагуляции для трех-, двух- и особенно одновалентных комплексных катионов снижены по сравнению с приведенными выше значениями для простых ионов. Так, пороговые значения концентрации для четырехвалентных комплексных катионов такие же, как и для простых катионов (~0,005 *ммоль/л*). Однако для трехвалентных комплексных ионов соответствующая величина близка к 0,02, для двухвалентных к 0,2—0,1, а для одновалентных к 3 *. Метод позволяет следить за изменением состава комплексных ионов, сопровождающимся изменением заряда. Так, наряду с данными, приведенными на стр. 75, можно, например, показать, что в растворе $Th(NO_3)_4$ при $C = 10^{-4}$ металл находится не в виде четырехвалентного, а в виде трехвалентного иона (по-видимому, $ThOH^{3+}$), который становится четырехвалентным лишь в результате уничтожения гидролиза за счет добавления 1 н. раствора HNO_3.

Снижение коагуляционных порогов комплексных катионов в некоторых случаях может быть связано с их большей адсорбируемостью.

Вопрос о закономерностях поведения комплексных анионов, частично затронутый в литературе, требует дальнейшего уточнения.

Определение порога коагуляции не является единственным методом прямого определения заряда комплексного иона. Для решения подобной задачи можно использовать также различные видоизменения метода, связанного с применением ионообменных смол. Выясняя отношение исследуемого комплексного соединения к катионитам и анионитам, можно в большинстве случаев довольно быстро решить вопрос о положительном или отрицательном заряде комплексного иона. А. М. Трофимов и Л. Н. Степанова [6] разработали количественный метод определения заряда комплексных ионов, основанный на использовании ионообменников.

* Индивидуальные колебания могут быть довольно значительными.

Величина заряда ионов в растворе определяется экспериментально в процессе обмена с другими ионами известного заряда при применении твердых (набухающих) или жидких ионитов. Определение сильно упрощается, когда изучаемый элемент в растворе является микрокомпонентом, а ионы макрокомпонента обладают зарядом, равным единице.

Величину заряда в этом случае определяют по уравнению

$$z = \frac{\lg \alpha - \lg K - \lg v}{\lg g - \lg C - \lg v}$$

где α — коэффициент распределения изучаемых ионов;
K — константа обмена ионов;
v — удельный объем набухшего ионита;
g — емкость ионита (на единицу веса);
C — концентрация макрокомпонента в растворе.

Метод предусматривает исключение константы обмена ионов путем определения коэффициента распределения (α) на двух образцах смолы одинаковой химической природы, но с различным набуханием.

Тогда:

$$z = \frac{\lg \frac{\alpha'}{\alpha''}}{\lg \frac{v''}{v'}} + 1$$

При использовании жидких ионитов определение упрощается, а точность его заметно повышается.

Метод был применен для определения величины заряда многоядерных комплексных ионов рутения, а также для изучения изменения состояния радиоэлементов в растворе под влиянием гидролиза и комплексообразования. В последнем случае при наличии в растворе многих форм ионов определяется средний эффективный заряд, изменение которого создает представление о прохождении в растворе процессов гидролиза или комплексообразования.

В рассмотренных примерах физико-химические методы применялись для изучения свойств индивидуальных, предварительно выделенных из раствора и охарактеризованных с помощью реакций двойного обмена, комплексных соединений.

Однако рассмотренный выше метод определения состава и типа ионного распада комплексных соединений, связанный с их выделением из раствора, отнюдь не является единственно возможным. Существует также ряд физико-химических методов, позволяющих устанавливать состав комплексных ионов, не выделяя их из раствора. Принцип этих методов состоит в изучении равновесий, устанавливающихся в растворе между центральным ионом и присоединенными

к нему группами. В зависимости от характера системы для этого могут применяться разные физико-химические методы, например, электрохимические, оптические, методы, основанные на применении закона распределения, на изучении растворимости и т. п. Из электрохимических методов можно упомянуть потенциометрический, кондуктометрический и полярографический. Потенциометрический метод допускает весьма разнообразные модификации: так можно измерять концентрацию центрального иона в растворах с практически постоянной концентрацией комплексного иона и изменяемой концентрацией лиганда. Представим себе, что комплексный ион образован сочетанием одновалентного центрального иона Me^+ с r одновалентными анионами A^-, причем требуется определить числовое значение r.

Принимая во внимание вторичную диссоциацию комплекса (стр. 419), запишем соотношение:

$$\frac{[Me^+][A^-]^r}{[MeA_r]} = K$$

Измерив электродвижущую силу концентрационной цепи, в которую входят два раствора с одинаковой концентрацией комплексного иона, но различной концентрацией добавленного в избытке аниона A^-, получим:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^-]_2^r}{[A^-]_1^r}$$

Из этого равенства легко может быть вычислено значение r. По характеру сделанных упрощающих допущений (одинаковая концентрация комплексного иона в присутствии меняющихся количеств A^-) можно видеть, что этот метод применим лишь к относительно устойчивым комплексам.

В тех случаях, когда речь идет о лигандах, обладающих определенно выраженными кислотно-основными свойствами, можно изучать равновесие при помощи измерения pH.

Учитывая возможность вторичных реакций с компонентами системы, удобнее всего пользоваться для этих целей стеклянным электродом. Большое количество исследований многочисленных систем из солей металлов, аммиака и этилендиамина было произведено по этому методу Я. Бьеррумом, который растворял соль соответствующего металла и аммиак в растворах NH_4NO_3 определенной концентрации и измерял pH при постоянной концентрации металла и переменной концентрации (активности) добавленного аммиака (этилендиамина). Задавая $[NH_4^+]$, зная константу кислотной диссоциации иона NH_4^+ и измеряя pH, можно легко найти концентрацию свободного аммиака в растворе, пользуясь выражением:

$$[NH_3] = K_{NH_4^+} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[H^+]}$$

Зная, кроме того, общую концентрацию добавленного аммиака C_{NH_3} и концентрацию иона металла C_{Me}, можно найти число молекул аммиака, в среднем приходящихся на каждый ион металла. Это число $\bar{n}$ вычисляется из выражения:

$$\bar{n} = \frac{C_{NH_3} - [NH_3]}{C_{Me}}$$

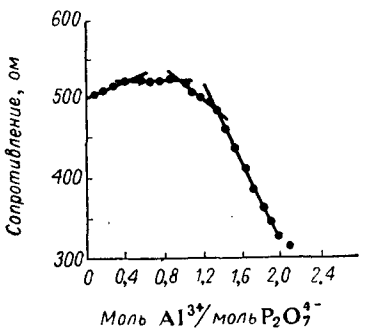


Рис. 1. Кондуктометрическое титрование пирофосфата солью алюминия.

Таким путем удалось констатировать существование в водных растворах аммиакатов лития, магния, кальция и ряда других металлов, а также установить, что число присоединенных к иону металла молекул аммиака или этилендиамина (т. е. состав комплекса в растворе) зависит от концентрации добавленного лиганда. Очень интересные данные, полученные с помощью этого метода и характеризующие ступенчатую диссоциацию аммиакатов и аминатов разных металлов, будут подробнее рассмотрены в главе о равновесиях в растворах комплексов (стр. 442 и сл.).

Кондуктометрический метод определения состава комплексов в растворе сводится к кондуктометрическому титрованию раствора соли металла раствором соответствующего комплексообразователя (или наоборот). Результаты измерений оформляются в виде кривой, выражающей зависимость сопротивления раствора от молекулярного отношения реагирующих компонентов. Точки перегиба на кривых дают указание на состав образующегося комплекса. В качестве примера можно привести результаты титрования раствора пирофосфата натрия солью алюминия[9] (рис. 1). Из рис. 1 видно, что перегиб при отношении 0,51 соответствует комплексному иону $[Al(P_2O_7)_2]^{5-}$, перегиб при 0,96 — комплексу $[AlP_2O_7]^-$ и, наконец, перегиб при 1,33 — выпадающей в виде осадка нормальной соли $Al_4(P_2O_7)_3$.

Число p присоединенных к иону металла групп (а следовательно, состав комплексного иона) может быть определено также полярографически, на основании соотношения:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \lg C_x f_x} = -p \cdot \frac{0{,}0591}{n}$$

где $\Delta E_{1/2}$ — смещение потенциала полуволны комплексного иона металла;
$\Delta \lg C_x f_x$ — изменение активности лиганда;
p — число присоединенных групп (координационное число);
n — число электронов, принимающих участие в восстановлении.

В последнее время для определения состава комплексных ионов в растворе весьма широко применяется спектрофотометрический метод. Большое количество работ в этом направлении, а также трактовка получаемых результатов в свете общих идей физико-химического анализа принадлежат А. К. Бабко и его сотрудникам [10]. В основном применяют два видоизменения спектрофотометрического метода, а именно: метод «непрерывных изменений» (метод Остромысленского — Жоба) и определения состава по «ограниченному логарифмическому способу». Этот второй метод по идее родствен методам, применявшимся для изучения комплексов Абеггом и Бодлендером. В иностранной литературе он часто называется методом Бента и Фрэнча (см. А. К. Бабко [10]).

Метод непрерывных изменений состоит в том, что реагирующие вещества в виде растворов одинаковой молярности смешиваются в различных отношениях так, чтобы общий объем оставался неизменным. Например, смешиваются 8 *мл* раствора А и 2 *мл* раствора В, затем 6 *мл* раствора А и 4 *мл* раствора В, 5 *мл* раствора А и 5 *мл* раствора В и т. д. Для каждой комбинации измеряется какое-либо свойство (в данном случае изменение поглощения). Изменение выбранного свойства дает максимум или минимум при таком соотношении реагирующих веществ, которое отвечает составу соединения в растворе.

Приведем пример применения этого метода, заимствованный из работы А. К. Бабко и К. Е. Клейнера [11], посвященной выяснению вопроса о составе фторидных комплексов железа, образующихся в разбавленных растворах. В этой работе изучалось равновесие, изображаемое уравнением:

$$Fe(SCN)^{2+} + nF^- \rightleftarrows (FeF_n)^{3-n} + SCN^-$$

Требуется определить n. В качестве измеряемого свойства было использовано ослабление окраски раствора, связанное с разрушением окрашенного роданидного и образованием бесцветного фторидного комплекса железа. Сливаемые растворы, содержащие в 1 *л* по $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ *моль* соответственно окисного железа и фторида натрия. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что максимальное ослабление окраски (наибольшее образование фторидного комплекса железа) получается при соотношении Fe : F, равном 1 : 1, что подтверждает образование в разбавленных растворах иона состава FeF^{2+}.

Таблица 2

Спектрофотометрическое определение состава комплекса

№ опыта	Объем растворов		Поглощение $D = \lg \frac{I_0}{I}$		Уменьшение поглощения $\overline{D}$
	Смеси $Fe(NO_3)_3$ и KSCN	NaF	без NaF	в присутствии NaF	
1	8	2	0,959	0,910	0,049
2	7	3	0,770	0,703	0,067
3	6	4	0,622	0,545	0,077
4	5	5	0,496	0,416	0,080
5	4	6	0,351	0,276	0,075
6	3	7	0,228	0,168	0,060
7	2	8	0,124	0,081	0,043

Подобный же результат был получен при применении к этой же системе метода «ограниченного логарифмирования». В этом случае для изучаемой реакции записывают выражение константы равновесия

$$K = \frac{[FeF_n^{3-n}]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)^{2+}]\,[F^-]^n}$$

и из данных измерений находят показатель n, при котором приведенное выражение действительно оказывается постоянным. Название метода обусловлено тем, что выражение для константы логарифмируется и приводится к виду

$$\lg [FeF_n^{3-n}] = \text{const} + n \lg [F^-]$$

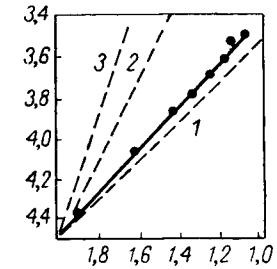


Рис. 2. Зависимость отрицательных логарифмов ослабления окраски от $\lg [F^-]$ (по оси абсцисс нанесены отрицательные логарифмы ослабления окраски, а по оси ординат $-\lg [F^-]$).

Левая сторона приведенного уравнения легко определяется опытным путем, поскольку она может быть выражена уменьшением поглощения раствора роданида железа ($\overline{D}$) после прибавления ионов F^-. Ослабление окраски при соблюдении некоторых экспериментальных условий можно приближенно считать линейной функцией от $\lg [F^-]$, причем наклон прямой $\operatorname{tg}\alpha$ равен искомому числу n. На рис. 2 экспериментально найденные точки близко совпадают с прямой для $n = 1$; для сравнения приведены прямые, рассчитанные в предположении $n = 2$ и $n = 3$.

Из изложенного выше видно, что приведенные методы являются типичными методами физико-химического анализа и принципиально их можно применять не только к случаю, когда измеряемым свойством является усиление или ослабление окраски раствора. На

возможность использования других измеримых свойств систем для данной цели указывают очень интересные исследования И. В. Тананаева [12].

Следует отметить, что применение методов физико-химического анализа, разработанных акад. Н. С. Курнаковым и его учениками, к вопросу об определении состава и степени устойчивости комплексов в растворе представляет очень большой интерес и знаменует собой синтез двух важнейших направлений русской неорганической химии: физико-химического анализа и химии комплексных соединений.

По мнению автора этой книги, не следует противопоставлять друг другу методы изучения комплексных соединений, связанные с выделением соединений из раствора, и только что упомянутые методы физико-химического анализа в смысле эффективности и ценности результатов, получаемых при их применении. Эти два подхода естественным образом дополняют друг друга, так как первый из них применим и к неравновесным системам (или таким, в которых истинное равновесие устанавливается очень медленно и с трудом), между тем как вторые (по крайней мере те, о которых шла речь) применимы либо к системам, в которых равновесие легко устанавливается само по себе, либо же к таким, в которых его установление может быть ускорено с помощью соответственно подобранных катализаторов.

К сказанному можно еще добавить, что для обнаружения факта комплексообразования в растворе могут быть применяемы любые методы, связанные с изменением числа частиц в растворе или же с появлением у образующегося комплекса новых свойств, отсутствующих у взятых порознь компонентов.

В ряде случаев ценные указания на комплексообразование можно получить, изучая числа переноса, коэффициенты распределения, спектры поглощения, диаграммы растворимости, скорости диализа и т. д.

Измерение чисел переноса в растворах хлороплатинатов щелочных металлов $Me_2[PtCl_6]$ и солей типа $K[Ag(CN)_2]$ еще в середине XIX в. привело к представлению, что в этих соединениях металл входит в состав комплексного аниона, перемещающегося под действием тока к аноду. За последние годы ряд исследователей показал с помощью изучения чисел переноса наличие комплексообразования даже в растворах соединений, обычно относимых к категории так называемых двойных солей.

Сказанным мы пока ограничимся в части рассмотрения методов установления наличия и состава комплексов, образующихся в растворах.

Что касается установления наличия и состава комплексов, образующихся при взаимодействии индивидуальных твердых или жидких компонентов (без участия растворителя), то в этом отношении основную роль играют разнообразные методы изучения диаграмм «состав — свойство».

Так, ряд комплексов, образующихся в расплавах, был определен с помощью термического анализа, а ряд комплексов, образующихся в жидких системах (например в системах хлорид олово (IV) — сложные эфиры), — с помощью диаграмм внутреннего трения (Н. С. Курнаков, С. И. Перельмутер и Ф. П. Канов [13]).

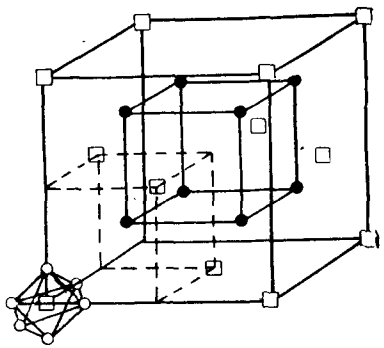


Рис. 3. Структура кристаллов хлороплатината калия.

Основным методом исследования солей в твердом состоянии является рентгенографический анализ. Этим путем оказалось возможным не только установить состав комплексного иона в ряде соединений, но определить также и расстояния между центральным ионом и координированными группами, характер геометрического расположения этих последних относительно

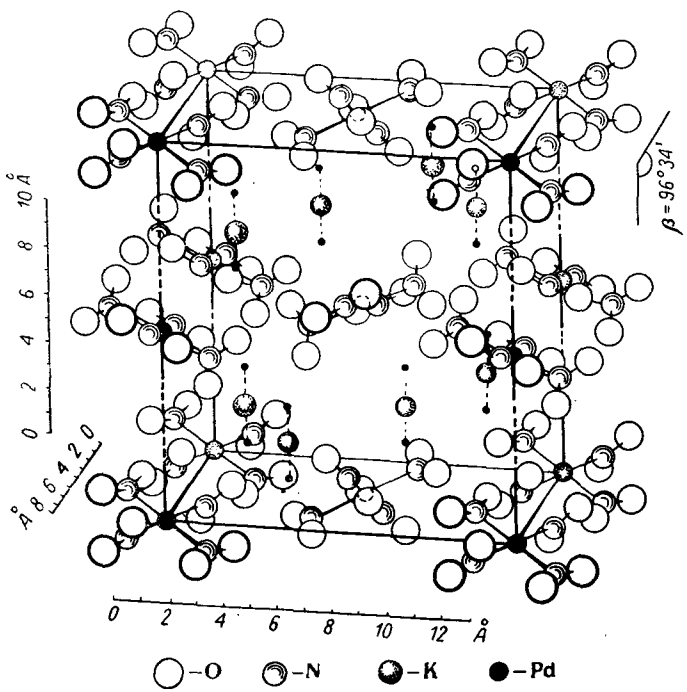


Рис. 4. Кристаллическая структура $K_2[Pd(NO_2)_4]$.

центрального иона и, наконец, относительное геометрическое расположение комплексного иона и связанных с ним ионов металла или кислотного остатка.

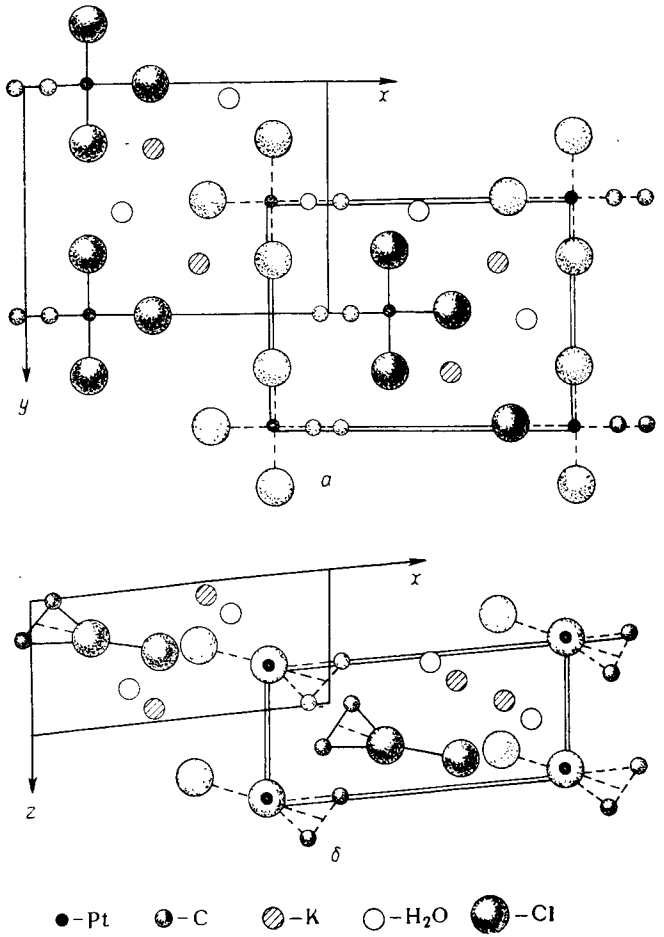


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры соли Цейзе:
а — на плоскость *xy*; *б* — на плоскость *xz*.

На рис. 3 представлена структура кристаллов хлороплатината калия. Эти кристаллы построены по типу кристаллов плавикового шпата (решетка куба с центрированными гранями). В узлах решетки находятся комплексные ионы $[PtCl_6]^{2-}$ и ионы K^+.

Каждый ион $[PtCl_6]^{2-}$ окружен восемью ионами калия, а каждый ион калия — четырьмя комплексными ионами $[PtCl_6]^{2-}$.

Комплексный ион представляет собой сочетание центрального иона платины, окруженного шестью ионами хлора, расположенными в вершинах октаэдра, в центре которого находится ион платины.

Аналогичную структуру имеет также комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, входящий в состав соли $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. С помощью

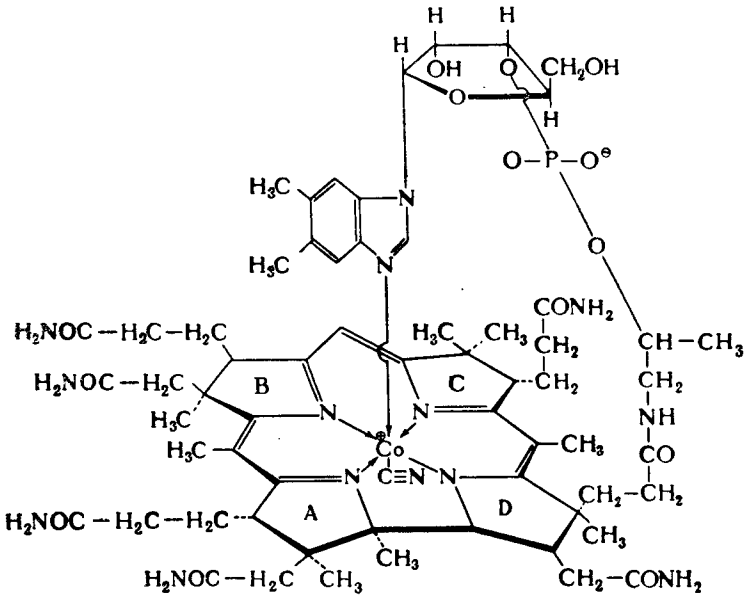


Рис. 6. Структура витамина B-12.

рентгенографического анализа удалось выяснить строение большого числа комплексных соединений в твердом состоянии.

В качестве примера структуры комплексных соединений, центральный атом которых характеризуется координационным числом 4, приводим данные М. А. Порай-Кошица[14], относящиеся к $K_2[Pd(NO_2)_4]$ (рис. 4).

Другим примером структуры плоского комплекса с к. ч. 4 является структура соли Цейзе $K[C_2H_4PtCl_3] \cdot H_2O$ (рис. 5). Эта структура интересна тем, что из нее с очевидностью следует, что молекула этилена занимает одно координационное место, причем атом платины связан не с каким-то определенным атомом углерода, но с двойной связью, соединяющей углеродные атомы этилена.

Наконец, считаем целесообразным привести формулу строения столь сложного комплекса, как витамин B-12. Его структура была расшифрована английским кристаллохимиком проф. Д. Ходжкин[15] (рис. 6).

Рентгеноструктурные исследования прежде всего подтвердили основные положения далее излагаемой координационной теории и дали прямое доказательство правильности классических стереохимических моделей октаэдра, тетраэдра и плоскости. С другой стороны, они показали, что наряду с этими традиционными пространственными фигурами в стереохимии комплексных соединений встречаются и другие координационные многогранники (табл. 3).

Таблица 3

Пространственные конфигурации комплексов для различных координационных чисел

Координационное число	Форма координационного полиэдра	Примеры
3	Т-образная	ClF_3
4	«Качели»	$[IO_2F_2]^-$, $Te(CH_3)_2I_2$
5	Тригональная бипирамида	$Sb(C_6H_5)_2Cl_3$
5	Тетрагональная пирамида	$Co[S_2CN_2(CH_3)_2]NO$
7	Тригональная призма с дополнительной вершиной против центра одной из боковых граней	$[TaF_7]^{2-}$
7	Пентагональная бипирамида	$[UO_2F_5]^{3-}$
7	Октаэдр с дополнительной вершиной против центра одной грани	$[ZrF_7]^{3-}$
8	Архимедова тетрагональная антипризма	$[TaF_8]^{3-}$, $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$ и др.
8	Восьмивершинный додекаэдр	$[Mo(CN)_8]^{4-}$ и др.
8	Гексагональная бипирамида	$[UO_2(CH_3COO)_3]^-$
9	Тригональная призма с дополнительными вершинами против центров трех боковых граней	$[Nd(H_2O)_9]^{3+}$

Табл. 3 заимствована из работы М. А. Порай-Кошица [16]. Из табл. 3, между прочим, следует, что координационная емкость (стр. 106) ацетатной группы может быть равна двум.

Далее, из рентгеноструктурных данных следует, что и классические координационные многогранники далеко не всегда являются правильными, как вообще можно было полагать a priori при наличии *разных* координированных лигандов. Особенно интересно, что

уклонение от максимальной симметрии может иметь место и при *одинаковых* лигандах (эффект Яна — Теллера, см. стр. 329).

Кроме того, рентгеноструктурные данные позволили обнаружить у ряда соединений (как, например, $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, диоксимин никеля и т. д.) наличие связей металл — металл, дали возможность разрешить некоторые стереохимические задачи, не поддававшиеся однозначному разрешению химическими методами (например, вопрос о пространственном расположении лигандов в соли Эрдмана $K[(NH_3)_2Co(NO_2)_4]$ и др.).

Можно согласиться с М. А. Порай-Кошицем в том, что путем рентгеноструктурного анализа можно гораздо более полно определить реальные структурные элементы химического соединения, нежели только исходя из химических реакций простой расстановкой квадратных скобок в химической формуле. Надо только помнить, что не всегда эти структурные элементы остаются неизменными при переходе от твердого соединения к раствору.

В СССР работы в области рентгенографического анализа ведутся целым рядом ученых, среди которых в первую очередь надо упомянуть Г. Б. Бокия, Н. В. Белова, Г. С. Жданова и М. А. Порай-Кошица, уже много сделавших в этом направлении. Следует, однако, отметить желательность дальнейшего широкого изучения этим методом изомерных соединений.

В отдельных случаях вопрос о составе комплексного иона в твердом состоянии может быть решен на основании цвета соединения. Можно проиллюстрировать это данными из работ Курнакова. Так, уже давно было известно, что соль состава $PtCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4NH_3$ может существовать в двух формах. Одна из этих модификаций (соль Бэктона) получается сливанием растворов комплексной соли $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с раствором хлорида меди (II), другая (соль Миллона) — посредством сливания аммиачного раствора $CuCl_2$ (темно-синего цвета) с раствором хлороплатинита калия $K_2[PtCl_4]$. Соль Бэктона — желто-бурого цвета, соль же Миллона окрашена в темно-фиолетовый цвет. Учитывая окраску медноаммиачного комплекса, сразу же можно сказать, что в соли Миллона аммиак связан с ионом меди, а в соли Бэктона — с ионом платины.

В упомянутом примере различие в окраске столь значительно и характерно, что выводы о строении могли быть сделаны без применения какой-либо специальной аппаратуры. В более сложных случаях заключения о структуре могут, разумеется, быть сделаны на основе спектральных исследований. Для этого в зависимости от оптических свойств изучаемого объекта могут быть использованы данные изучения спектров поглощения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также спектры комбинационного рассеяния света. В последнее время выяснилось, что особенно большую роль играет метод инфракрасной спектроскопии. В подавляющем большинстве случаев изучаются инфракрасные спектры

кристаллических соединений, так как многие растворители сильно поглощают инфракрасные лучи и тем самым затрудняют исследование.

Относительно специальной литературы по рентгеноструктурному анализу и инфракрасной спектроскопии комплексных соединений см. стр. 619.

2. Соединения гексаминового типа и их аналоги

Переходя от общего вопроса о методах определения состава комплексных ионов к рассмотрению исходного соединения $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, следует указать, что это соединение является типичным представителем многочисленной группы комплексов общей формулы $[MeA_6]X_n$. В этой формуле Me обозначает ион металла, A — нейтральную молекулу, которая может играть в соединении ту же роль, что и аммиак, X — одновалентный кислотный остаток, n — валентность (заряд) иона металла.

Подобные соединения называются соединениями *гексаминового типа* (т. е. соединениями, содержащими шесть нейтральных молекул аммиака, аминов или им подобных молекул на один атом металла).

Учитывая возможность варьирования в только что приведенной общей формуле соединений этого типа как X, так и A и, наконец, Me, можно легко прийти к заключению, что соединений гексаминового типа должно быть много.

Действительно, прежде всего нужно указать на то, что наряду с хлоридом $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ известны также бромид $[Co(NH_3)_6]Br_3$, нитрат, сульфат, хлороплатинат, оксалат и многие другие соли, содержащие комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Те соли, анионы которых бесцветны, окрашены в характерный желтый цвет, который и дал повод назвать эти соединения лутеосолями.

Известен также ряд солей, в которых молекулы аммиака целиком или частично замещены другими нейтральными молекулами, связанными с ионом Co^{3+}. Так, известен ряд солей, в которых все шесть молекул аммиака заменены молекулами гидроксиламина.

Соли эти имеют состав $[Co(NH_2OH)_6]X_3$. Они также окрашены в желтый цвет и химически совершенно аналогичны солям $[Co(NH_3)_6]X_3$.

Хорошо изучены производные кобальта, в которых аммиак заменен этилендиамином. Содержащий две группы NH_2 этилендиамин (а также другие жирные α-диамины) по своей способности к комплексообразованию эквивалентен двум молекулам аммиака. Ввиду этого каждая молекула этилендиамина замещает две молекулы аммиака и максимальное число молекул этилендиамина, могущее присоединиться к атому кобальта, равно трем. Так как этилендиамин весьма склонен к комплексообразованию, то соответствующие соли легко получаются при действии этилендиамина на ряд солей кобальта. В частности, соли состава $[CoEn_3]X_3$ могут быть легко синтезированы при действии этилендиамина на описываемые далее хлоропентамины кобальта в соответствии с уравнением:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3En \longrightarrow [CoEn_3]Cl_3 + 5NH_3$$

Соли состава $[CoEn_3]X_3$ могут быть также получены при окислении кислородом воздуха растворов хлорида кобальта, содержащих избыток этилендиамина. Состав комплексного иона и тип ионного распада комплексной соли устанавливаются такими же методами, что и в случае солей состава $[Co(NH_3)_6]X_3$. Эти соли также окрашены в желтый цвет.

Молекулярная электропроводность хлорида $[CoEn_3]Cl_3$ равна 352 при $V = 1000$ *л* и $t = 25°$ С. Она заметно ниже, чем для $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, но все же укладывается в пределы, характерные для солей, распадающихся на четыре иона.

Наряду с солями, в которых все шесть молекул аммиака заменены другими нейтральными молекулами, известны в большом количестве также соли, в которых с ионом металла одновременно связаны разные нейтральные молекулы. Так, здесь можно в качестве примера привести соли состава $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$, которые будут впоследствии подробно рассмотрены в связи с проблемой геометрической изомерии, а также соли состава $[CoEn_2NH_3Py]X_3$. Число примеров здесь могло бы быть значительно увеличено.

Все до сих пор упоминавшиеся соли были производными трехвалентного кобальта. Однако известно большое число гексаминов, производящихся от других металлов. В частности, можно указать на гексамины трехвалентных хрома, иридия, родия, рутения, четырехвалентной платины, двухвалентных никеля, цинка, кадмия, меди, железа и др.

Полезно подчеркнуть, что речь идет не только о гексамминах (через два «м»), т. е. о соединениях, содержащих шесть молекул аммиака, связанных с ионом металла, но также и о гексаминах (через одно «м»), т. е. о соединениях, содержащих шесть молекул замещенных производных аммиака (аминов), и, наконец, вообще о соединениях гексаминового типа, могущих содержать в составе комплексного иона нейтральные молекулы, не являющиеся производными аммиака. Так, сюда должны относиться как соли состава:

$[Cr(NH_3)_6]X_3$, $[Ir(NH_3)_6]X_3$, $[Rh(NH_3)_6]X_3$, $[Ru(NH_3)_6]X_3$,

$[Pt(NH_3)_6]X_4$, $[Ni(NH_3)_6]X_2$, $[Zn(NH_3)_6]I_2$, $[Cd(NH_3)_6]X_2$,

$[Cu(NH_3)_6]X_2$, $[Fe(NH_3)_6]X_2$, $[Na(NH_3)_6]I$, $[K(NH_3)_6]I$

так и соли состава:

$[CrEn_3]X_3$, $[CrEn_2(NH_3)_2]X_3$, $[IrEn_3]X_3$, $[RhEn_3]X_3$,
$[PtEn_3]X_4$, $[PtEn(NH_3)_4]X_4$, $[NiEn_3]X_2$, $[NiPn_3]X_2$,
$[CoEn_3]X_2$, $[Co(C_6H_5NHNH_2)_6]X_2$, $[CuEn_3]X_2$, $[CuPy_6]X_2$

и им подобные и, наконец, соли:

$[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$,
$[Cr(NH_3)_5H_2O]X_3$, $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$, $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$,
$[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]X_3$, $[CrEn_2(H_2O)_2]X_3$, $[Cr(H_2O)_6]X_3$

В этих последних солях часть или даже все шесть (например в $[Cr(H_2O)_6]X_3$) молекул аммиака или иного азотсодержащего компонента заменены молекулами воды. Кроме молекул аммиака, аминов и воды, роль А в соединениях общей формулы $[MeA_6]X_n$ могут играть также разнообразные компоненты, содержащие азот, кислород и серу, например, спирты, эфиры, мочевина, тиомочевина и т. п.* В качестве примера реально существующих соединений, содержащих указанные компоненты, могут быть приведены следующие соли:

$[Mg(CH_3OH)_6]Cl_2$; $[Mg(C_2H_5OH)_6]Cl_2$; $\left[Co\left(\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix}\right)_3\right]X_2$;

$[Mg(CH_3COOC_2H_5)_6]I_2$; $\left[Al\left(CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_6\right](ClO_4)_3$;

$\left[Cr\left(CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_6\right]X_3$; $[Os(ThiO)_6]Cl_3 \cdot H_2O$;

$[Fe(OC_{11}H_{12}N_2)_6](ClO_4)_3$; $[Fe(Dp)_3]X_2$ и др.*

(где $OC_{11}H_{12}N_2$ — антипирин).

Значительная часть подобных продуктов обладает прочностью, достаточной для того, чтобы состав комплексного иона и тип ионного распада могли быть установлены методами, описанными выше. Так, в частности, это относится ко всем аммиакатам и аминатам тяжелых металлов, а также к производным мочевины и тиомочевины. Вопрос о дополнительных методах для установления состава комплексных ионов, содержащих молекулы воды, будет более подробно рассмотрен после ознакомления со свойствами и превращениями соединений ацидопентаминового типа, описываемых в следующем разделе.

Способы получения соединений гексаминового типа в *принципе* весьма просты и сводятся к реакциям взаимодействия какой-либо

* Относительно соединений, предположительно содержащих присоединенные к центральному иону молекулы гидроокисей металлов, см. книгу А. Вернера «Новые воззрения в области неорганической химии», Химтеорет, 1936, стр. 202 и сл.

соли данного металла с избытком компонента А. Так, гексаммины ряда двухвалентных металлов могут быть получены взаимодействием солей соответствующих металлов со значительным избытком аммиака в водном растворе.

Последующее добавление какого-либо аниона, образующего с данным комплексным катионом труднорастворимое соединение, дает возможность выделить из раствора соответствующую соль.

Наглядным примером такого рода синтезов является весьма легко идущее образование гексамминов Ni(II). Достаточно взять, например, водный раствор сульфата никеля и добавить к нему концентрированный аммиак. Если добавлять аммиак понемногу, то сначала наблюдается посинение первоначально зеленого раствора и образование мути $Ni(OH)_2$. Дальнейшее прибавление аммиака приводит к растворению мути и к приобретению раствором фиолетовой окраски. Фиолетовая окраска и является характерной для иона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Добавление к этому раствору концентрированного раствора бромидакалия влечет за собой обильное выпадение очень красивых аметистово-фиолетовых кристаллов соли $[Ni(NH_3)_6]Br_2$, характеризующейся малой величиной растворимости.

Совершенно аналогичным образом можно получить гексамины никеля, цинка, кадмия и меди, содержащие три молекулы этилендиамина. В некоторых случаях, однако, такой непосредственный синтез наталкивается на затруднения. Это имеет место тогда, когда образующийся в растворе гексаминовый ион недостаточно устойчив.

Так, в водном растворе сульфата меди, содержащем большой избыток этилендиамина, наряду с весьма неустойчивым ионом $[CuEn_3]^{2+}$ содержится также ион $[CuEn_2]^{2+}$, который можно рассматривать как продукт диссоциации иона $[CuEn_3]^{2+}$ согласно уравнению:

$$[CuEn_3]^{2+} \rightleftarrows [CuEn_2]^{2+} + En$$

Это обстоятельство является причиной того, что отнюдь не всякий добавляемый с целью получения труднорастворимого осадка анион вызовет выделение из раствора соли, содержащей катион именно гексаминового типа. В подобных случаях состав выпадающего осадка будет в первую очередь определяться соотношениями растворимости.

Гексамины хрома, родия, иридия, платины получаются с большим трудом, чем гексамины двухвалентных металлов. Это объясняется тем, что в растворах солей этих металлов, очень склонных к комплексообразованию, меньше ионов металла, которые могли бы вступать во взаимодействие с добавляемым компонентом А.

В особенности это относится к солям металлов платиновой группы. В растворах солей этих металлов, являющихся исходным продуктом для получения гексаминов, ионы металла не просто гидратированы, как это имеет место для большинства двухвалентных металлов, но более или менее прочно связаны с кислотными остатками. Таким

образом, для того чтобы гексамин мог образоваться, должна быть предварительно разорвана комплексная связь иона металла с анионами.

Так, при действии аммиака на хлороплатинат калия происходит не просто присоединение аммиака к иону платины (которого в растворе практически нет), а присоединение молекул аммиака к иону платины за счет оттеснения первоначально связанных с платиной ионов хлора. Естественно, что подобного рода процессы должны протекать с большим трудом, чем процессы присоединения компонента А к свободным ионам пли к ионам, относительно непрочно связанным с водой. Кроме того, очевидно, что при процессах получения гексаминов, связанных с разрушением исходных комплексных понов, существенную роль играет прочность связи этих последних. Поэтому не безразлично, какое соединение данного тяжелого металла (платины, иридия, родия, хрома и т. п.) взять за исходное вещество для получения гексамина. Понятно, что надо брать такие соединения, в которых содержатся наименее прочные исходные комплексы.

Наконец, так же очевидно, что процессы, при которых присоединение молекул компонента А связано с оттеснением компонентов первоначального комплекса, вряд ли могут протекать совершенно гладко, с образованием только одного конечного продукта (в данном случае соединения гексаминового типа). Несомненно, процесс замены первоначального компонента комплекса (например, иона хлора) молекулами компонента А (аммиака, амина, тиомочевины и т. п.) идет ступенчато, так что при таких реакциях следует, как правило, ожидать появления промежуточных продуктов, т. е. комплексов, в которых с ионом металла связаны как исходные компоненты, так и вновь внедряемые.

С этой точки зрения можно легко понять, почему при действии даже жидкого аммиака под давлением на $(NH_4)_2[PtCl_6]$ получается не только гексаммин $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, но наряду с ним (и даже в гораздо большем количестве) соединение $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, относящееся к группе комплексов, подробно рассматриваемых в следующем разделе.

Учитывая, что при действии избытка А на соли тяжелых металлов, как правило, получаются смеси продуктов, соответствующие гексамины иногда приходится готовить не сразу, а в два или даже больше приемов. Так, разобранное нами выше соединение $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, которое является только одним из многочисленных продуктов реакции окисления соединений двухвалентного кобальта в аммиачном растворе, обычно готовилось путем действия аммиака под давлением на предварительно приготовленную соль

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$$

Реакция протекает согласно схеме:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

Аналогично получают также гексаммины трехвалентных родия, иридия и хрома.

За последние годы было довольно много работ, посвященных синтезу гексамминов Co (III) и Pt (IV). Я. Бьеррум[17] показал, что гексаммин $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ может быть получен и *непосредственно* при окислении кислородом воздуха раствора, содержащего $CoCl_2$, NH_4Cl и NH_3, если только добавить в раствор небольшое количество активированного угля в качестве катализатора. Гексаммин при этом может быть получен с выходом около 85%.

В. Г. Тронев и М. Е. Шумилина[18], следуя по пути, предуказанному еще Л. А. Чугаевым, действовали на твердый $(NH_4)_2[PtCl_6]$ аммиаком под давлением в 6—8 *атм* и таким образом получали $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ с выходом, близким к теоретическому.

А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель[19] получили гексаммин с выходом около 18% при нагревании соли $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Cl_2$ с NH_3 и $(NH_4)_2SO_4$ в водном растворе. В дальнейшем Х. И. Гильденгершель показал, что аналогичный результат может быть достигнут при замене $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]X_2$ на $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]X_2$ или соединения, содержащие хотя бы одну молекулу координированного метиламина или этиламина.

Очень интересно, что если взять в качестве исходного продукта соль состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, то вместо гексаммина в указанных условиях получается гидроксопентаммин $[Pt(NH_3)_5OH]Cl_3$.

Механизм упомянутого «алкиламинового» синтеза был в значительной степени выяснен в последующей работе автора совместно с Е. Н. Иньковой[20]. Оказалось, что создание группировки $[Pt(NH_3)_6]$ в этом случае обусловлено не прямым вытеснением координированных групп из внутренней сферы исходного комплексного иона, как это, например, достигается по методу В. Г. Тронева и М. Е. Шумилиной, но окислительно-восстановительным взаимодействием с промежуточным образованием производных Pt(III) и Pt(II). Особенно наглядно это видно на примере изученной Е. Н. Иньковой реакции образования гексаммина при пропускании хлора в раствор различных производных как Pt(IV), так и Pt(II) в присутствии большого избытка NH_3 и $(NH_4)_2SO_4$ или $(NH_4)_3PO_4$. При этом происходит образование гидразина, играющего роль восстановителя, в то время как избыточный хлор играет роль окислителя. В случае $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ реакция протекает согласно схеме:

$$4NH_3 + Cl_2 \longrightarrow N_2H_4 + 2NH_4Cl$$

$$2[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + N_2H_4 + 4NH_3 \longrightarrow 2[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + N_2 + 4NH_4Cl$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + Cl_2 \longrightarrow Pt^{IV}(NH_3)_4\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2Cl^-$$

$$[Pt^{IV}(NH_3)_4]^{4+} + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_6]^{4+}$$

Разумеется, в процессе окисления в координационно-ненасыщенный ион $Pt^{IV}(NH_3)_4$ могут попадать и другие частицы, отличающиеся от аммиака, но с учетом многократного повторения процессов окисления-восстановления «выживает» ион $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$.

Возможно, что и при реакции Бьеррума активированный уголь также играет роль восстановителя, переводящего ионы типа $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ в ионы $[Co(NH_3)_5Cl]^{+}$. Между тем, для производных Co(II) пентаммины не характерны и координированный ион хлора легко заменяется на молекулу NH_3. Далее, ион $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ окисляется кислородом до $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Гексаммины солей щелочных и щелочноземельных металлов, аммиакаты которых очень непрочны и разлагаются в водном растворе, как уже было указано во введении, могут быть получены в виде твердых фаз лишь при действии газообразного аммиака на твердые соли в отсутствие воды.

Сопоставляя сказанное, можно придти к заключению, что реакции получения гексаминов являются по существу не реакциями присоединения, но реакциями замещения. Чем менее прочна связь иона металла с теми заместителями, с которыми он связан в исходном соединении, и чем больше сродство иона данного металла Me к молекуле компонента A, тем легче может получиться требуемый гексамин. Чтобы сознательно подойти к выбору наилучших условий для синтеза того или иного гексамина, нужно иметь, хотя бы в общих чертах, характеристику способности данного металла к комплексообразованию с различными по своей химической природе компонентами A. Некоторые указания в этом отношении будут даны в связи с рассмотрением проблемы о природе сил комплексообразования (см. гл. VII).

Соединения гексаминового типа являются как бы предельным типом комплексов, относящихся к категориям аммиакатов, аминатов или двойных солей.

Однако иногда приходится сталкиваться с отдельными случаями, когда число молекул аммиака, амина или число кислотных остатков, способных присоединиться к иону металла с образованием сколько-нибудь устойчивого комплексного иона, превышает число шесть. Все же подобные случаи известны. Так, соли кальция, как правило, способны присоединить восемь молекул аммиака на одну молекулу соли, образуя так называемые октаммины состава $[Ca(NH_3)_8]X_2$.

Эта особенность солей кальция распространяется не только на аммиакаты, но также и на аминаты. Так, было показано, что при взаимодействии водных растворов солей кальция с гетероциклическим диамином, *о*-фенантролином может быть выделена соль состава $[Ca(o\text{-}Ph)_4](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Аналогичные производные были получены также для стронция и бария.

3. СОЕДИНЕНИЯ АЦИДОПЕНТАМИНОВОГО ТИПА

Как было уже указано (стр. 25), при просасывании воздуха через раствор хлорида кобальта, к которому добавлен аммиак и хлорид аммония, образуется несколько продуктов. Один из этих продуктов — соль $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (лутеосоль) — уже был подробно рассмотрен. Далее, речь шла о *розеосоли* эмпирического состава $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ и о *пурпуреосоли* эмпирического состава $CoCl_3 \cdot 5NH_3$.

Соли эти могут быть отделены друг от друга на основании неодинаковой растворимости. Рассмотрим свойства пурпуреосоли, содержащей на одну молекулу аммиака меньше, чем уже разобранная лутеосоль.

Если растворить пурпуреосоль в воде и начать испытывать раствор с помощью частных реакций на отдельные, могущие присутствовать в растворе компоненты, то оказывается, что с помощью обычных качественных реакций в растворе нельзя обнаружить ни присутствия аммиака, ни присутствия ионов кобальта. Присутствие же ионов хлора немедленно обнаруживается, если подействовать на данный раствор раствором нитрата серебра на холоду. При этом сразу же выпадает осадок AgCl. Это полностью напоминает то, что наблюдается при действии $AgNO_3$ на лутеосоль. Но сходство это чисто внешнее, потому что если рассмотреть эту реакцию с количественной стороны, если взвесить получившийся при действии нитрата серебра на холоду AgCl, то оказывается, что в данном случае осаждается в виде AgCl не весь хлор, содержащийся в соединении, а только около двух третей. Остающаяся треть в этих условиях осаждается очень медленно и постепенно. Общий характер превращений, свойственных этой соли, указывает, что третий атом хлора тесно связан с кобальтом и с пятью молекулами аммиака в некоторый общий комплексный ион. На основании сопоставления данных изучения реакций двойного обмена можно приписать этому комплексному иону формулу $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.

Этот двухвалентный комплексный катион может быть связан с двумя одновалентными кислотными остатками X^- или с одним двухвалентным кислотным остатком X^{2-}. Таким образом, пурпуреосоль может быть изображена формулой $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. В этом соединении есть нечто новое по сравнению с тем, что было в лутеосоли. Там все кислотные остатки были совершенно равноценны и вели себя, как ионы. В данном случае два кислотных остатка также ведут себя как ионы, входящие в состав обычных хлоридов, между тем как третий кислотный остаток (третий атом хлора) находится в составе комплекса, будучи связан, как говорят, *неионогенно*. Этот атом хлора по своему характеру напоминает атом хлора, входящий в состав хлорсодержащих органических соединений. Таким образом, сопоставление данных, полученных при изучении реакций двойного

обмена, в которых участвует пурпуреосоль, приводит к выводу, что эта соль в водном растворе распадается на три иона. Этот вывод полностью подтверждается на основании измерения молекулярной электропроводности. Действительно, молекулярная электропроводность μ раствора соли $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ при $V = 1000$ л и $t = 25°$ С составляет 261 (ср. стр. 30 и 64).

Подобно тому как рассмотренная в предыдущем разделе лутеосоль была характерным представителем солей гексаминового типа общей формулы $[MeA_6]X_n$, пурпуреосоль является представителем соединений так наэываемого ацидопентаминового типа, характериэующихся тем, что в состав комплексного иона входит ион металла, связанный с пятью нейтральными молекулами и одним кислотным остатком. Соединения этого типа можно изобраэить следующей общей формулой $[MeA_5X]Y_{n-1}$ (где n — валентность иона металла, а X и Y — одновалентные кислотные остатки).

Если не ограничиваться случаем, когда в составе комплексного иона содержится только лишь одновалентный кислотный остаток, то общая формула иона ацидопентаминового типа примет вид

$$[Me^{n+}A_5X^{m-}]^{n-m}$$

где n — валентность (эаряд) центрального иона, а m — валентность (эаряд) аниона, входящего в состав комплексного иона. Если $n > m$, то мы будем иметь дело с катионом, несущим эаряд $n-m$; если $n=m$, то соединение будет относиться к категории солей — неэлектролитов; если, наконец, $m>n$, то соль будет заключать комплексный анион, несущий заряд $m-n$.

Рассмотренная пурпуреосоль является частным случаем соединений этого типа при Me=Co(III), A=NH_3, X=Y=Cl. Приведенная общая формула позволяет предвидеть большое разнообраэие соединений данного типа.

В самом деле, можно варьировать: а) ионогенно связанные кислотные остатки Y, б) нейтральные молекулы A, в) металл Me и, наконец, г) неионогенно связанные кислотные остатки X. И действительно, иэвестно большое число соединений этого типа, обраэующихся эа счет варьирования Y, A и X при трехвалентных кобальте, хроме, родии, иридии, четырехвалентной платине. Все же число металлов, для которых известны соединения ацидопентаминового типа, эначительно меньше, чем число металлов, для которых известны соединения гексаминового типа. В частности, известно большое число гексаминов двухвалентных металлов (никеля, кобальта, цинка, кадмия, меди и даже щелочноэемельных металлов), но ацидопентамины, являющиеся производными этих металлов, неизвестны. Это становится понятным в свете соображений, высказанных на стр. 48.

Действительно, уже при беглом рассмотрении способов получения соединений гексаминового типа было отмечено, что по существу

реакции получения аммиакатов, аминатов и им подобных соединений являются реакциями эамещения. Предположим, что речь идет о синтезе соединения $[Ni(NH_3)_6]Br_2$. Исходным веществом был сульфат никеля, в водном растворе которого ион никеля находится в соединении с водой, т. е. в виде гидратированного иона. Процесс взаимодействия с аммиаком сводился не просто к присоединению аммиака к иону Ni^{2+} (такого иона в растворе и нет в сколько-нибудь заметном количестве), а к замене молекул воды, связанных с ионом никеля, молекулами аммиака:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

Точно так же при действии аммиака на хлороплатинат аммония первоначально связанные с платиной ионы хлора эамещаются молекулами аммиака.

Было указано, что эти процессы замещения, вообще говоря, идут по фазам, т. е., например, в ионе $[PtCl_6]^{2-}$ не все ионы хлора сразу же эамещаются молекулами аммиака.

Очевидно, что вероятность иэолирования промежуточных продуктов будет эависеть от прочности исходного комплекса. Между тем ацидопентамины именно и должны являться промежуточными продуктами при синтеэе гексаминов иэ аммиака или аминов и комплексов типа двойных солей.

Чтобы при действии аммиака, амина или вообще какой-либо нейтральной молекулы на соль какого-нибудь металла мог получиться ацидопентамин, нужно, чтобы исходная соль металла характериэовалась наличием неионогенной связи между металлом и кислотным остатком. Поэтому от таких солей, как $CrCl_3$, $PtCl_4$, $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_3[RhCl_6]$ и т. п., можно скорее ожидать способности к обраэованию пентаминов, между тем как являющиеся довольно хорошими электролитами соли никеля, меди и т. п., не говоря уже о щелочных и щелочноэемельных металлах, смогли бы, может быть, дать пентамины только лишь в особых условиях, обеспечивающих наличие неионогенной связи в исходной соли. Иэ сказанного должно быть понятно, что ацидопентамины характерны только для металлов, обладающих особенно реэко выраженной способностью к комплексообраэованию. Вместе с тем понятно, что ацидопентамины должны, как правило, получаться при тех же реакциях, при которых обраэуются гексамины.

Действительно, гексаммин четырехвалентной платины может быть получен при действии аммиака на хлороплатинат аммония. При этой же реакции получается и хлоропентаммин $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ и притом в гораэдо большем количестве, чем $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

Точно так же действие аммиака на $(NH_4)_3[RhCl_6]$ приводит в основном к обраэованию труднорастворимого хлоропентаммина родия $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, широко исполь эуемого в технике для отделения родия от других платиновых металлов. Действие жидкого

аммиака на безводный хлорид Cr(III) также дает в качестве преобладающего продукта соль $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

При уже описанной реакции окисления кислородом воздуха водного раствора хлорида кобальта, содержащего аммиак и хлорид аммония, преобладающим продуктом является также не гексаммин $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, а пентаммин $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, который может быть превращен в гексаммин последующей обработкой аммиаком под давлением.

Следует, разумеется, иметь в виду, что обработка аммиаком (или аминами) в различных условиях (без растворителя, в том или ином растворителе, при различных температуре и давлении) солей соответствующих металлов не является единственно возможным методом получения соединений пентаминового типа. Мыслим также и обратный путь: получение ацидопентаминов из готовых гексаминов посредством отщепления аммиака. Примером такого рода процесса является способ[21] получения $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ из $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ путем нагревания этого последнего в токе аммиака при 225° С. Ток аммиака нужен в данном случае для того, чтобы предотвратить дальнейшее отщепление следующих молекул аммиака, кроме первой.

Подобные процессы пока применялись редко, и успешное осуществление их, вероятно, возможно только в ограниченном числе случаев, причем необходимо учитывать явление взаимного влияния координированных групп, подробно разбираемое в главе VIII.

Ясно, что непосредственное действие аминов (или им подобных нейтральных молекул) на соли металлов может привести к получению ацидопентаминов в тех случаях, если процесс не осложнен окислительно-восстановительным взаимодействием или еще каким-нибудь другим процессом, конкурирующим с процессом непосредственного комплексообразования.

В качестве примера осложнения, обусловленного наличием окислительно-восстановительного взаимодействия, можно привести действие аммиака на соль $(NH_4)_2[IrCl_6]$, являющуюся производным Ir(IV). При этом, однако, образуются аммиакаты не Ir(IV), ибо взаимодействие прежде всего выливается в форму восстановления иридия до трехвалентного состояния за счет окисления аммиака. Получившееся производное трехвалентного иридия $(NH_4)_3[IrCl_6]$ дальше взаимодействует с избытком аммиака с образованием аммиакатов трехвалентного иридия. Как на пример осложнений другого типа можно указать на невозможность получения в водном растворе аммиакатов Fe(III). В этом случае комплексообразование не наступает вследствие того, что аммиак и амины, будучи основаниями, сразу же вызывают образование чрезвычайно труднорастворимой гидроокиси железа.

Далее, если осложнения указанных типов и не имеют места, все же нужно еще считаться и с особенностями вводимой в комплекс нейтральной молекулы.

Ясно, например, что в то время как аммиак, этиламин, метиламин и другие молекулы того же типа теоретически (а часто и практически) могут дать ацидопентамины в условиях взаимодействия с солями металлов, обладающих очень резко выраженной способностью к комплексообразованию, — молекулы типа этилендиамина, занимающие два координационных места, — ацидопентаминов в этих условиях дать не могут.

Смешанные ацидопентамины, т. е. соединения, содержащие в составе комплексного иона различные нейтральные молекулы А, обычно получают, исходя из уже готовых комплексов диацидотетраминового ряда или иных рядов, описываемых в дальнейшем. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, ограничимся приведением одного лишь примера синтеза соединений этого типа. Так, смешанный пентамин состава $[CoEn_2NH_3Cl]Cl_2$ получается из относящегося к рассматриваемому ниже типу диацидотетраминов соединения $[CoEn_2Cl_2]Cl$ путем действия аммиака в определенных условиях. Реакция идет согласно уравнению:

$$[CoEn_2Cl_2]Cl + NH_3 \longrightarrow [CoEn_2NH_3Cl]Cl_2$$

В качестве примеров известных соединений ацидопентаминового типа можно привести следующие соли:

а) соли кобальта

$[Co(NH_3)_5Cl]X_2$; $[Co(NH_3)_5SCN]X_2$; $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$;
$[Co(NH_3)_5OH]X_2$; $[Co(NH_3)_5CO_3]X$; $[Co(NH_3)_5SO_4]X$;
$[Co(NH_3)_5PO_4]$; $[Co(NH_3)_5P_2O_7]Na$; $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]X_2$;
$[Co(NH_3)_5C_6H(COO)_5]Na_2$; $[Co(NH_3)_5C_6(COO)_6]Na_3$;
$[CoEnNH_3(H_2O)_2Cl]X_2$; $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$; $[CoEn_2NH_3NO_2]X_2$;

б) соли хрома

$[Cr(NH_3)_5Cl]X_2$; $[Cr(NH_3)_5NO_2]X_2$; $[Cr(NH_3)_5SCN]X_2$;
$[Cr(NH_3)_5OH]X_2$; $[Cr(NH_3)_5NO_3]X_2$;
$[Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl]X_2$; $[CrEn_2(H_2O)Br]X_2$;

в) соли родия

$[Rh(NH_3)_5Cl]X_2$; $[Rh(NH_3)_5Br]X_2$; $[Rh(NH_3)_5I]X_2$;
$[Rh(NH_3)_5NO_2]X_2$; $[Rh(NH_3)_5NO_3]X_2$

г) соли иридия

$[Ir(NH_3)_5Cl]X_2$; $[Ir(NH_3)_5Br]X_2$; $[Ir(NH_3)_5NO_2]X_2$; $[Ir(NH_3)_5NO_3]X_2$

д) соли четырехвалентной платины

$[Pt(NH_3)_5Cl]X_3$; $[Pt(NH_3)_5Br]X_3$; $[Pt(NH_3)_5OH]X_3$; $[PtEn(NH_3)_3Cl]X_3$

Недавно И. И. Черняеву и В. С. Орловой[22] удалось синтезировать соли иодпентамминового ряда $[Pt(NH_3)_5I]X_3$. Черняев

в сотрудничестве с Кузнецовым[23] получил также несколько новых смешанных пентаминов Pt(IV). Соли иодпентамминового ряда были получены согласно уравнениям:

$$[Pt(NH_3)_4Br_2]Br_2 + [Pt(NH_3)_4I_2]Br_2 \longrightarrow 2[Pt(NH_3)_4BrI]Br_2$$

$$[Pt(NH_3)_4BrI]Br_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4BrI]CO_3 + 2NH_4Br$$

$$[Pt(NH_3)_4BrI]CO_3 + NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_5I]\begin{matrix}CO_3\\Br\end{matrix}$$

$$2[Pt(NH_3)_5I]\begin{matrix}CO_3\\Br\end{matrix} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_5I]_2(CO_3)_3 + 2NH_4Br$$

Разработаны методы синтеза ряда смешанных пентаминов платины состава:

$[PtEn(NH_3)_3Br]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$; $[PtEn_2NH_3Cl]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$;
$[PtEn_2NH_3Br]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$; $[PtEn(NH_3)_3Cl]_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$;
$[PtEn(NH_3)_3Br]_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$; $[PtEn_2NH_3Cl]_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$;
$[PtEn_2NH_3Br]_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$; $[Pt(CH_3NH_2)_4NH_3Cl]_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$

Смешанный пентамин состава $[PtNH_3(CH_3NH_2)_4Cl]Cl_3$ был одновременно синтезирован как Черняевым и Кузнецовым, так и автором книги совместно с Гильденгершелем и Сибирской[24].

Из предыдущего ясно, что находящиеся вне комплексного ядра кислотные остатки (или ионы металла) могут быть легко заменяемы один другим в результате обычных реакций двойного обмена.

Остановимся теперь на тех приемах, с помощью которых можно осуществлять варьирование кислотных остатков, находящихся в составе комплексного иона.

Прежде всего нужно отметить то обстоятельство, что, например, соли состава $[Co(NH_3)_5Br]X_2$ или $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ могут быть получены или непосредственно в условиях действия аммиака на бромид или нитрит кобальта, или же из соответствующей соли $[Co(NH_3)_5X]Y_2$ путем замены неионогенно связанного аниона бромом или нитрогруппой.

Возможность осуществления такой замены зависит от соотношения способности замещаемого и замещающего кислотного остатка к комплексообразованию с данным металлом. В главе VII будет рассмотрен вопрос о способности к комплексообразованию различных кислотных остатков и о тех факторах, которые определяют величину этой способности.

Сейчас ограничимся только рассмотрением экспериментально установленных соотношений. Известно, что группа NO_2^- удерживается в составе комплексных ионов, содержащих кобальт, родий, платину, более прочно, чем хлор, а хлор в свою очередь удерживается более прочно, чем группа NO_3^-. Эти различия в прочности

связи разных кислотных остатков с данным ионом-комплексообразователем определяют те пути, которыми надо идти, чтобы эти кислотные остатки внедрять в комплекс.

Поскольку известно, что группа NO_2^- удерживается в составе пентаминового радикала более прочно, чем NO_3^- или Cl^-, можно рассчитывать, что при действии нитритов или азотистой кислоты на соль $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ удастся заменить внутрикомплексно связанный хлор группой NO_2^- в соответствии с уравнением:

$$[Co(NH_3)_5Cl]X_2 + HNO_2 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5NO_2]X_2 + HCl$$

Однако такие процессы замещения, как правило, в большей или меньшей степени обратимы. Положение равновесия будет определяться, с одной стороны, соотношением присущего обоим кислотным остаткам стремления к неионогенному сочетанию с данным центральным ионом, а с другой, соотношением концентраций реагирующих веществ. У платиновых или палладиевых комплексов, где NO_2^- сочетается с центральным ионом более прочно, чем NO_3^- или Cl^-, при взаимодействии эквивалентных масс равновесие очень сильно сдвинуто в сторону комплексного иона, содержащего группу NO_2^-. В случае кобальтовых комплексов различие в прочности связи менее резко. Поэтому, при желании добиться полноты замещения, нужно использовать в той или иной форме правило Бертолле. Этот путь пригоден и в тех случаях, когда нужно заменить более склонную к комплексообразованию группу менее склонной удерживаться при данном центральном ионе. Если, например, нужно заместить хлор менее прочно удерживающейся в комплексе группой NO_3^-, то это можно сделать, нагревая соль, содержащую ион $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, с нитратом серебра. Постепенно будет образовываться AgCl; хлор, таким образом, будет удален из сферы реакции, освобождая место группе NO_3^- в соответствии с уравнением:

$$[Co(NH_3)_5Cl]X_2 + AgNO_3 \longrightarrow \downarrow AgCl + [Co(NH_3)_5NO_3]X_2 *$$

Группа SO_4^{2-} также менее склонна к комплексообразованию с кобальтом или платиной, чем хлор. Тем не менее можно получить сульфатопентаммин из хлоропентаммина при действии на последний концентрированной серной кислотой. Хлористый водород при этом улетучивается и обратное течение реакции становится невозможным. Для комплекса кобальта соответствующий процесс изображается уравнением:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow [Co(NH_3)_5SO_4]HSO_4 + 3HCl\uparrow$$

* Так как группа NO_3^- непрочно удерживается в составе комплексного иона и легко замещается водой, то для выделения $[Co(NH_3)_5NO_3]X_2$ нужно добавить к раствору избыток азотной кислоты.

Не входящий в комплекс остаток HSO_4^- с легкостью может быть заменен группой NO_3^-, бромом и т. д. Однако группа SO_4^{2-} прочно связана в единый комплексный радикал с кобальтом и пятью молекулами аммиака.

Относительная подвижность разных кислотных групп в соединениях рассматриваемого типа часто может быть качественно охарактеризована с помощью измерения изменения молекулярной электропроводности во времени, т. е. величины $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$.

Чем слабее удерживается в комплексном ядре данный кислотный остаток, тем легче он «вымывается» оттуда водой, причем наблюдается увеличение молекулярной электропроводности.

Так, если взять свежеприготовленный раствор соли $[Co(NH_3)_5NO_3]Cl_2$ и измерить его молекулярную электропроводность немедленно по изготовлении, то при разведении 1 *моль* на 250 *л* и при 25° С $\mu = 234$. Эта цифра характерна для электролитов, распадающихся на три иона. Если, однако, продолжать измерение через некоторые промежутки времени, то будет видно, что молекулярная электропроводность будет нарастать. Через сутки она достигает значения $\mu = 290$ и далее не увеличивается. Если бы процесс вытеснения иона NO_3^- из комплексного ядра прошел нацело, то должна была бы образоваться соль состава

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]\begin{matrix}NO_3\\Cl_2\end{matrix}$$

т. е. соль гексаминового типа, которая должна была бы дать величину молекулярной электропроводности порядка 350. Сопоставляя эти данные, можно сделать вывод, что в растворе нитратопентаммин-кобальтихлорида реакция вытеснения внутрисферного кислотного остатка водой проходит не нацело. В растворе устанавливается некоторое равновесное состояние, причем положение равновесия зависит, с одной стороны, от соотношения тенденций X^- и H_2O к комплексообразованию с кобальтом, а с другой, — от их концентрации.

Если уменьшать действующую массу соли (путем разведения), то равновесие будет смещаться в сторону аквосоли.* Если же увеличивать концентрацию иона NO_3^-, например, путем добавления HNO_3, то ион NO_3^-, наоборот, будет вытеснять воду и вступать в комплекс.

Происходящий в растворе процесс гидратации, обусловливающий нарастание электропроводности, может быть в данном случае выражен уравнением *

$$[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + NO_3^-$$

Описанное превращение сопровождается не только нарастанием электропроводности, но также и постепенным изменением окраски, так как носитель первоначальной темно-красной окраски — ион $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ частично превращается в ион $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, сообщающий раствору кирпичный оттенок. Если вместо нитратопентаммина $[Co(NH_3)_5NO_3]Cl_2$ измерять изменение во времени молекулярной электропроводности хлоропентаммина (при тех же условиях разведения и той же температуре), то можно установить как меньшую скорость нарастания молекулярной электропроводности, так и меньшее конечное значение μ. Лэмб и Ингве [25] изучали процессы гидратации (акватации или «кислого гидролиза») ряда ацидопентамминов кобальта по методу измерения нарастания молекулярной электропроводности во времени. По данным измерения они вычисляли по уравнению реакции первого порядка константу скорости вытеснения кислотного остатка из внутренней сферы водой. Общее уравнение процесса:

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^-$$

Приводим данные, относящиеся к 25° С (константы скорости пересчитаны и выражены в $сек^{-1}$):

	Константы скорости гидратации
Нитратопентаммин	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$
Бромопентаммин	$0{,}65 \cdot 10^{-5}$
Хлоропентаммин	$0{,}23 \cdot 10^{-5}$

Из этих данных видно, в частности, что бромопентаммины кобальта подвергаются акватации значительно быстрее, чем хлоропентаммины. В случае нитропентаммина $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ молекулярная электропроводность во времени почти не изменяется. Старые данные Лэмба и Мардена находятся в удовлетворительном согласии с более новыми данными (стр. 456).

Измерения равновесий позволяют количественно оценивать относительную прочность неионогенной связи отдельных кислотных остатков. Применительно к пентамминам Co(III) и Cr(III), пока недостаточно данных для уверенного суждения о характере соответствия между величиной константы скорости вытеснения кислотного остатка водой и термодинамической устойчивостью соединения (К. Б. Яцимирский) [26].

---

* *Аквосолями* называются комплексные соли, содержащие в составе комплексного иона молекулы воды. Аквосоль — частный случай более широкого понятия *кристаллогидрат*.

* Строго говоря, для характеристики данного равновесия нужно было бы взять в качестве растворенного вещества соль $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$, а не соль $[Co(NH_3)_5NO_3]Cl_2$, ибо в последнем случае процесс может в небольшой мере осложниться частичным вступлением в комплекс иона хлора.

С другой стороны, результаты измерений $\frac{d\mu}{dt}$ показывают, что в ряде случаев вымывание неионогенно связанных кислотных остатков происходит довольно быстро, и это обстоятельство необходимо учитывать при использовании метода электропроводности для установления типа ионного распада комплексов.

Сказанного достаточно, чтобы оттенить то обстоятельство, что неионогенно связанный остаток, вообще говоря, более или менее легко может быть оторван от комплекса и переведен в обычное ионное состояние, причем его место в комплексе при этом занимает молекула воды или какая-нибудь иная группа.

Гидратационное равновесие типа

$$[MeA_5X]Y_2 + H_2O \rightleftarrows [MeA_5H_2O]XY_2$$

в некоторых частных случаях может быть *практически нацело* смещено влево, но все же оно имеет место даже в растворах наиболее прочных комплексов.

Самый факт комплексообразования, как правило, отражается на свойствах неионогенно связанного кислотного остатка.

Если, например, свободный ион хлора практически моментально осаждается ионом серебра в виде AgCl, то с комплексно связанным хлором этого не происходит. В этом случае осаждение происходит постепенно, за счет прогрессирующего смещения равновесия.

Если неионогенный хлор связан не очень прочно, то осаждение его происходит относительно быстро. Бывают особо прочные комплексы, из которых хлор вообще не может быть осажден в виде AgCl даже путем длительного кипячения с избытком $AgNO_3$ в водном растворе. Это значит *, что концентрация ионов хлора, отвечающая гидратационному равновесию, настолько мала, что произведение растворимости AgCl не может быть достигнуто даже при значительной концентрации иона Ag^+.

В некоторых случаях отмечено любопытное явление, заключающееся в том, что действие солей серебра на хлорсодержащие комплексные ионы приводит к образованию AgCl внутри комплекса.

Такой случай наблюдался при действии нитрата серебра на так называемую празеосоль кобальта состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]SO_4H$. При этом не происходит выпадения AgCl, а вместо этого выпадает соль эмпирического состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]SO_4Ag$. Испытание этой соли с помощью HCl, однако, показывает, что соль не содержит иона Ag^+; ион Ag^+ в этой соли прочно связан внутри комплексного ядра. Согласно Вернеру, эта соль имеет строение $[Co(NH_3)_4Cl(ClAg)]SO_4$.

Такое представление подтверждается всей совокупностью свойств этой соли. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с солью ацидопентаминового типа, в которой роль одной из пяти нейтральных молекул играет молекула хлорида серебра, образовавшаяся путем присоединения иона Ag^+ к неионогенно связанному внутри комплекса атому хлора. Этот пример интересен в том отношении, что он указывает на возможность сохранения неионогенносвязанным радикалом способности к дальнейшему присоединению. В последующем мы еще неоднократно встретимся с подобными реакциями, в которых комплексно связанные кислотные остатки (а также комплексно связанный гидроксил) играют роль вторичных «центров присоединения».

* Подобное явление может быть также обусловлено большой инертностью комплекса.

Укажем, что прибавление $AgNO_3$ к хлорсодержащему комплексному иону должно вызвать выпадение AgCl в том случае, если концентрация ионов хлора, отвечающая гидратационному равновесию, достаточна для того, чтобы превзойти величину произведения растворимости AgCl. Если при этом продукт присоединения соли серебра к комплексу оказывается очень малорастворимым, то может выпасть смесь хлорида серебра и соответствующего продукта присоединения. Во всех ли случаях внутрикомплексный ион хлора способен присоединять ион Ag^+ с образованием комплексно связанной молекулы хлорида серебра — пока неизвестно.

Неионогенно связанный остаток азотистой кислоты, группа NO_2^-, отличается от свободного иона NO_2^- своим отношением к кислотам. Обычные нитриты уже при действии слабых кислот разлагаются с выделением окислов азота. Прочно связанная внутри комплекса группа NO_2^-, напротив, не разрушается на холоду даже сильными минеральными кислотами. В некоторых очень прочных платиновых комплексах, содержащих нитрогруппу, удается даже восстановить комплексно связанную нитрогруппу до аммиака, *без разрыва связи с металлом*. Восстановление ведется в кислом растворе с помощью цинка (И. И. Черняев) [27].

Остаток роданистоводородной кислоты — роданогруппа SCN^- — как известно, обнаруживается как по цветной реакции с ионом трехвалентного железа, так и по реакции осаждения с ионом серебра. Прочно связанная внутри комплекса роданогруппа * не дает этих реакций.

Так, при действии хлорида железа (III) на водный раствор соли $[Co(NH_3)_5SCN](NO_3)_2$ характерного красного окрашивания не получается, а вместо этого выпадает осадок красно-желтого цвета. Если действовать на этот раствор нитратом серебра, то опять-таки вместо роданида серебра выпадет буро-желтое кристаллическое соединение, представляющее собой не что иное, как продукт присоединения $AgNO_3$ к комплексу. Этот продукт присоединения совершенно аналогичен вышеописанному соединению $[Co(NH_3)_4Cl(ClAg)]SO_4$ и имеет

* Группа SCN^- обозначается нами как роданогруппа, хотя в литературе (например, у Вернера) чаще употребляется неправильное обозначение роданатогруппа.

состав $[Co(NH_3)_5SCNAg](NO_3)_3$. Реакция его образования выражается уравнением:

$$[Co(NH_3)_5SCN](NO_3)_2 + AgNO_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5SCNAg](NO_3)_3$$

Полученное вещество является соединением гексаминового типа, заключающим при центральном ионе шесть нейтральных молекул (пять молекул аммиака и одну молекулу роданида серебра). Ион $[Co(NH_3)_5SCNAg]^{3+}$ является весьма прочным комплексом, сохраняющим свой состав при реакциях двойного обмена. Находящееся внутри комплекса серебро не осаждается соляной кислотой. Чтобы осадить AgSCN, требуется предварительное разрушение комплекса.

Ваггенер, Маттерн и Картледж [28] сообщили, что им не удалось воспроизвести данные Вернера. При попытке синтеза $[Co(NH_3)_5SCNAg](NO_3)_3$ они получали смеси. Однако спектрофотометрическое исследование привело авторов к выводу о том, что подобные продукты присоединения образуются в растворе и притом не только с ионами Ag^+, но и с ионами Hg^{2+}.

Как будет указано в дальнейшем, способность координированной роданогруппы к присоединению ионов серебра доказана для производных Pt(II).

Комплексно связанная группа SO_4^{2-} редко бывает связана настолько прочно, чтобы она не давала хотя бы следов реакции с ионом Ba^{2+}. Все же во всех случаях, когда она удерживается сколько-нибудь прочно, реакция образования $BaSO_4$ протекает медленно (отличие от того, что происходит в случае свободного иона SO_4^{2-}). Если пользоваться менее чувствительными реакциями на ион SO_4^{2-}, то различие в поведении свободного и неионогенно связанного иона SO_4^{2-} сказывается еще резче.

Так, водный раствор соли $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$ при добавлении раствора хлорида бария дает постепенно усиливающуюся муть $BaSO_4$. Если же вместо хлорида бария добавить раствор хлористоводородного бензидина, то не наблюдается никаких следов осадка, между тем как свободные ионы SO_4^{2-} мгновенно дают осадок сернокислого бензидина.

Ознакомившись со свойствами соединений ацидопентаминового типа, можно теперь рассмотреть свойства розеосоли, имеющей эмпирический состав $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$.

Водный раствор этой соли, характеризующийся кирпично-красной окраской, не дает реакций на аммиак и на свободный ион кобальта. Хлор уже на холоду нацело осаждается азотнокислым серебром. Таким образом, из реакций двойного обмена следует, что в этой соли ион кобальта и пять молекул аммиака объединены в комплексный ион, а все три атома хлора находятся в состоянии ионов, нейтрализующих заряд комплексного иона. При реакции с $AgNO_3$ хлор

замещается NO_3^-, так что из фильтрата после отделения хлорида серебра может быть получена соль $Co(NO_3)_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$.

По окраске нитрат не отличается заметным образом от исходного хлорида. Это обстоятельство указывает на то, что структура соли не подверглась при этой реакции заметному изменению, ибо окраска комплексных солей в основном обусловлена именно составом комплексного иона. Внекомплексные кислотные остатки, не обладающие окраской в области видимого спектра, лишь в небольшой степени отражаются на окраске соли *.

Далее, важным является то обстоятельство, что в отличие от растворов солей $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ раствор розеосоли дает определенно кислую реакцию.

Результаты изучения розеосоли по методу реакций двойного обмена можно было бы выразить формулой $[Co(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$.

Спрашивается, какова же функция этой молекулы воды? Входит ли она в состав комплексного иона или не входит, и каковы те методы, с помощью которых можно подойти к решению этого вопроса? Мы здесь впервые встречаемся с критериями, на основании которых можно приписывать так называемой кристаллизационной воде определенное место в молекуле соединения. Значение этого вопроса отнюдь не ограничивается данным частным случаем и вообще областью химии комплексных соединений.

Известно, что приведенная выше формула $[Co(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ не полностью отображает свойства розеосоли и что действительная формула этой соли $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$. На каких же фактах основывается эта формула? Прежде всего надо отметить, что при введении розеосоли в различные реакции обменного разложения, при которых ионогенно связанные кислотные остатки (ионы хлора) заменяются любыми другими кислотными остатками, получающиеся при этом розеосоли *обязательно* содержат воду. При этом иногда получаются продукты, которые заключают *больше* одной молекулы воды («лишние» молекулы воды), но никогда не получается продуктов безводных.

Так, при действии на $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ азотнокислого серебра получается соль $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$ ** согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3 + 3AgCl\downarrow$$

Если действовать на $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ растворами какого-либо растворимого оксалата, хлороплатината или сульфата, то соответственно получаются соли состава:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O; \quad [Co(NH_3)_5H_2O]_2[PtCl_6]_3 \cdot 6H_2O;$$
$$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$$

* Все же детальный анализ спектров поглощения позволил в некоторых случаях установить образование ионных пар между комплексным ионом и внесферными анионами (стр. 412).

** Для большей наглядности мы здесь уже пользуемся истинной формулой розеосоли, хотя еще и не доказали ее правильности.

Отсутствие безводных розеосолей заставляло думать, что вода входит в состав комплексного иона.

Но это все же не является решающим обстоятельством. Решающим же доводом в пользу того, что вода находится в составе комплексного иона, служит то, что такая вода не может быть удалена из соединения без коренного изменения свойств вещества. Если удалить воду из розеосоли высушиванием ее в сушильном шкафу при 100° С, то оказывается, что кирпично-красная розеосоль при этом становится малиново-красной, т. е. приобретает окраску пурпуреосоли $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Анализ высушенной соли точно соответствует составу $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

То, что при удалении воды из розеосоли действительно получилась пурпуреосоль, т. е. соль ацидопентаминового типа, может быть легко доказано как химическими реакциями, так и измерением молекулярной электропроводности.

В розеосоли до высушивания все три атома хлора на холоду осаждаются нитратом серебра. После высушивания, сопровождающегося удалением одной молекулы воды, нитратом серебра осаждаются на холоду только два атома хлора, так как третий вошел в состав комплекса.

Водный раствор розеосоли, не подвергавшейся нагреванию, показывает величину молекулярной электропроводности, характерную для электролитов, распадающихся на четыре иона:

V	μ	V	μ
128	331	512	381
256	355	1024	394

Между тем после высушивания эта же соль дает значения, характерные для пурпуреосоли, т. е. для электролита, распадающегося на три иона:

V	μ
250	236
500	249
1000	261

Таким образом, удаление молекулы воды из розеосоли вызвало резкое изменение окраски, уменьшение молекулярной электропроводности и утрату одним из кислотных остатков свойств свободного иона. Последнее обстоятельство собственно и определяет два первых.

На основании приведенных данных можно сказать, что для суждения о нахождении или ненахождении воды в составе комплексного катиона необходимо установить — сопровождается ли удаление молекулы воды вступлением в комплекс одного из первоначально не входивших в него кислотных остатков.

Таким образом, можно теперь считать вопрос о составе комплексного катиона розеосоли выясненным и изображать эту соль формулой $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$.

Причина наличия у раствора розеосоли кислой реакции выяснится в дальнейшем (см. главу IX).

Однако уже здесь следует подчеркнуть, что наличие кислотных свойств розеосоли также является убедительным доводом в пользу принятой координационной формулы.

Решение вопроса о функции воды в аквосолях, одним из простейших представителей которых является рассмотренная розеосоль, имеет очень большое значение не только с точки зрения химии комплексных соединений, но и с точки зрения учения о растворах. Это станет совершенно очевидным, если принять во внимание, что ионы в водных растворах обязательно гидратированы*.

При изучении превращений соединений ацидопентаминового типа уже видно, что в растворах этих последних всегда имеется гидратационное равновесие, причем в растворе именно и образуются аквосоли. Образование аквосолей вытеснением водой неионогенно связанных, находящихся внутри комплексного радикала, остатков и является тем процессом, который обусловливает нарастание молекулярной электропроводности во времени, служившее нам критерием для оценки сравнительной лабильности связи отдельных кислотных остатков.

Сопоставляя приведенные на стр. 63 формулы розеосолей с различными анионами можно видеть, что розеосоли могут содержать различное число молекул воды. Так, соль $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ содержит только одну молекулу воды на один атом кобальта, между тем как соль $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ содержит три молекулы воды на один атом кобальта, а соль $[Co(NH_3)_5H_2O]_2[PtCl_6]_3 \cdot 6H_2O$ — четыре молекулы воды на один атом кобальта. Эти молекулы воды неравноценны по химической функции. Так, из соединения $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ можно удалить четыре молекулы воды без изменения функции кислотных остатков, и лишь удаление пятой и шестой молекул воды влечет за собой переход ионов $C_2O_4^{2-}$ в неионогенное состояние. Это значит, что четыре молекулы воды в соединении $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ не входят в состав комплексного иона, а связаны как-то иначе, возможно за счет притяжения электростатическими полями комплексного катиона и входящих в состав соединений анионов. Вопрос о механизме связи этих избыточных

* Очень интересный метод определения воды в комплексных соединениях был предложен А. Г. Елицуром [29]. Он основан на измерении объема водорода, выделяющегося при взаимодействии «кристаллизационной» воды с гидридом кальция в среде этилового спирта или пиридина.

С помощью этого метода было, между прочим, доказано, что $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ отдает только четыре молекулы воды, пятая же молекула по своей функции резко отличается от остальных.

Метод А. Г. Елицура по своей идее представляет развитие и применение к неорганической химии метода определения гидроксильных групп в органических соединениях, который был в свое время предложен Л. А. Чугаевым [30] и разработан Ф. В. Церевитиновым [31].

молекул воды довольно сложен и не во всех случаях поддается однозначному разрешению. Часто эти избыточные молекулы воды связаны менее прочно, чем молекулы воды, входящие в состав комплекса.

Так, избыточные молекулы воды в соединениях

$$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3\cdot 3H_2O \text{ и } [Co(NH_3)_5H_2O]_2[PtCl_6]_3\cdot 6H_2O$$

могут быть осторожным сушением удалены, в то время как внутрикомплексно связанные молекулы воды остаются нетронутыми. Но это не всегда так. Иногда «внутрикомплексная» вода удаляется чрезвычайно легко, так что, вообще говоря, прочность связи воды не может служить критерием ее локализации в соединении.

Переход розеосоли в пурпуреосоль, быстро осуществляющийся при температуре около 100° С, протекает медленно при обыкновенной температуре за счет постепенного испарения воды.

Здесь происходит нечто аналогичное процессу выветривания обычных кристаллогидратов, с той лишь разницей, что процесс выветривания внутрикомплексной воды сопровождается коренным изменением химических свойств соединения.

Если приготовить розеосоль и оставить ее лежать значительный промежуток времени в условиях свободного испарения, то розеосоль все в большей степени будет превращаться в пурпуреосоль. Аналогичные явления характерны и для всех прочих комплексных соединений, содержащих компоненты с достаточно значительной величиной давления пара при обыкновенной температуре *.

Розеосоль $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ является представителем комплексных соединений смешанной функции. В ней содержатся и комплексно связанные молекулы аммиака, что характерно для комплексных соединений, относящихся к группе аммиакатов, и комплексно связанная молекула воды, что характерно для аквосолей. По своему типу эта соль относится к рассмотренным выше соединениям гексаминового типа. Среди представителей гексаминов смешанного типа (с разными нейтральными молекулами) были приведены также и другие соединения, содержащие не одну координированную (комплексно связанную) молекулу воды, а две, три и даже шесть (например в $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$). Доказательство, что в этих соединениях вода действительно входит в состав комплексного иона, в принципе не отличается от доказательства, изложенного при рассмотрении розеосоли. И снова можно утверждать, что вода входит в состав комплексного

* Давление пара $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$ при 25° С составляет около 4 *мм рт. ст.* При этой температуре постепенное превращение длится около 1 года. Давление пара $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ при 25° С равно 5,1 *мм рт. ст.*, а $[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3$ около 4 *мм рт. ст.* (Лэмб и Марден [32]).

катиона в тех случаях, если удаление воды влечет за собой утрату ионных свойств одним из кислотных остатков.

Доказательство существования гексаакво-ионов типа $[Me(H_2O)_6]^n$ (где n — валентность металла Me) было впервые дано Вернером в 1901 г. на примере соединений хрома. В этой работе было показано, что давно известная изомерия солей Cr(III) (фиолетового и зеленого цвета) основана на том, что соли фиолетового цвета содержат катион гексаминового типа $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, а соли зеленого цвета — катион $[Cr(H_2O)_4X_2]^+$ (катион диацидотетраминового типа). Впоследствии была обнаружена также вторая модификация солей Cr(III) зеленого цвета, содержащая относящийся к ацидопентаминовому типу катион $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$. Соли окиси хрома фиолетового цвета, например, $CrCl_3\cdot 6H_2O$, $CrClSO_4\cdot 8H_2O$, $Cr(ClO_4)_3\cdot 9H_2O$; $Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O$; $Cr_2(SO_4)_3\cdot 17H_2O$; $Cr_2(SeO_4)_3\cdot 15H_2O$, все содержат катион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Кислотные остатки всех перечисленных солей ведут себя как свободные ионы, и соответственно легко вступают в реакции двойного обмена. Молекулярная электропроводность $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (фиолетового цвета) вполне соответствует цифрам, характерным для электролитов, распадающихся на четыре иона.

Так, имеем:

V	μ	V	μ
125	329	500	402
250	356	1000	435

Вопрос о характере связи избыточных молекул воды еще не может считаться разрешенным. Несомненно лишь то, что эти молекулы воды могут быть удалены без изменения функции кислотных остатков и поэтому резко отличаются от шести молекул воды, показанных внутри квадратных скобок. Удаление хотя бы одной из этих последних молекул воды сразу же влечет за собой вступление в комплекс одного из кислотных остатков, причем этот процесс сопровождается изменением окраски из фиолетовой в зеленую.

Из сказанного ясно, что строгое химическое доказательство функции комплексно связанной воды может быть проведено только на соединениях таких элементов, способность к комплексообразованию которых достаточна для того, чтобы в их растворах могли находиться ионы, заключающие неионогенно связанные кислотные остатки. По аналогии можно, например, считать, что в соли $MgCl_2\cdot 6H_2O$ молекулы воды связаны с ионом магния в комплексный ион $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Строение гексагидрата хлорида магния соответственно может быть выражено формулой $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$.

Однако, учитывая относительную слабость комплексообразующей способности иона магния, мы не можем химически доказать вступление иона хлора в комплекс в результате удаления одной молекулы воды. Если бы это вступление и имело место, то, учитывая слабость неионогенной связи иона хлора с ионом магния, очень трудно было бы обнаружить это в водном растворе.

Гипотетический ион $[Mg(H_2O)_5Cl]^+$ легко подвергался бы превращению согласно схеме:

$$[Mg(H_2O)_5Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_6]^{2+} + Cl^-$$

и это обстоятельство не дает возможности применить здесь методы, описанные выше.

Поэтому, когда пишут о том, что гексагидраты типа $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ или $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ содержат катион $[Me(H_2O)_6]^{2+}$, то основываются частью на соображениях аналогии, частью на результатах определения состава комплексного иона в твердом состоянии (например, путем рентгеновского или электронографического анализа). Как будет видно из дальнейшего, это предположение очень вероятно, но не может считаться доказанным с той же степенью строгости, как в случае розеосоли или кристаллогидратов хлорида хрома (III).

Естественно, возникающие в связи со всем вышесказанным вопросы о факторах, определяющих способность отдельных металлических ионов к комплексообразованию, и о прочности внутрикомплексных связей будут освещены в главах VII и IX.

4. СОЕДИНЕНИЯ ДИАЦИДОТЕТРАМИНОВОГО ТИПА

В двух предыдущих разделах мы могли ознакомиться с особенностями соединений гексаминового и ацидопентаминового типов. Чтобы можно было критически отнестись к изложению теоретических построений, касающихся комплексных соединений, нужно еще иметь представление о свойствах соединений диацидотетраминового типа. Так как об этих последних еще придется много говорить в связи с обоснованием координационной теории и вытекающих из нее выводов, в этом разделе мы ограничимся только материалом, необходимым для понимания причин возникновения координационной теории и преимуществ этой последней перед более старыми теориями.

В качестве иллюстрационного материала по-прежнему будем пользоваться соединениями трехвалентного кобальта.

Если взять раствор хлорида кобальта (II), содержащий аммиак и большой избыток (в отличие от вышеописанного случая) карбоната аммония, и окислять его путем просасывания воздуха, то из раствора выделяется прекрасно кристаллизующееся в ромбических табличках карминового цвета соединение, имеющее состав $CoCO_3Cl \cdot 4NH_3$.

При испытании раствора этого соединения реагентами на отдельные составные части, выясняется, что раствор не содержит свободного аммиака, ионов кобальта и ионов CO_3^{2-}.

Отсутствие свободного аммиака и ионов кобальта устанавливается известными приемами. Отсутствие свободных ионов CO_3^{2-} выясняется при действии на раствор данной соли солей кальция или бария на холоду. Осадка при этом не получается. Если действовать солями кальция или бария при кипячении, то осадок соответствующих карбонатов постепенно образуется. Ион хлора не входит в состав комплексного иона, так как при действии на раствор нитрата серебра на холоду образуется осадок AgCl. Таким образом данная соль имеет строение $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$.

Такое представление подтверждается и измерением молекулярной электропроводности, которое дает значения, характерные для двойного (бинарного) электролита:

V	μ	V	μ
128	90	512	94
256	92	1024	96

Итак, группа CO_3^{2-} связана в этом соединении неионогенно. Однако мы уже знаем, что различные неионогенно связанные кислотные остатки могут сильно различаться по прочности связи.

В частности, неионогенная связь группы CO_3^{2-} с кобальтом может быть сравнительно легко разрушена при действии на раствор карбонатотетраммина сильных кислот даже в разбавленных растворах. В зависимости от условий воздействия получаются различные продукты.

Так, при действии на холоду разбавленного раствора соляной кислоты продуктом реакции являются так называемые диаквотетрамины, образующиеся согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_4CO_3]X + 2HCl + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]XCl_2 + CO_2$$

В данном случае, следовательно, произошло вытеснение из комплекса группы CO_3^{2-}, причем на место ее вступили две молекулы воды.

Если изменять условия в направлении увеличения действующей массы кислоты и повышения температуры, то это приводит к образованию соединений, заключающих комплексно связанный хлор. Так, можно приготовить соль $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$, а при еще более энергичном действии концентрированной соляной кислоты при нагревании также соль $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (зеленого цвета).

Первая из только что упомянутых солей относится к ацидопентаминовому типу, а вторая — к диацидотетраминовому.

Ясно поэтому, что соли диацидотетраминового типа характеризуются наличием в составе комплексного иона центрального иона металла, четырех нейтральных молекул типа NH_3 или H_2O, а также двух одновалентных кислотных остатков, связанных неионогенно. Простейшие представители диацидотетраминового типа могут быть изображены формулой $[MeA_4X_2]Y_{n-2}$ (где X и Y — одновалентные кислотные остатки, а n — валентность металла).

В уже рассмотренных соединениях ацидопентаминового типа можно было варьировать: а) металл, б) молекулы А, в) ионогенно связанные кислотные остатки Y и, наконец, г) неионогенно связанные кислотные остатки X. В данном случае разнообразие солей типа $[MeA_4X_2]Y_{n-2}$ еще увеличивается, так как комплексно связанных кислотных остатков X имеется два, причем они могут быть неодинаковыми.

Следует отметить (это уже очевидно из рассмотрения соединений карбонатотетраминового ряда), что два комплексно связанных одновалентных кислотных остатка X могут быть замещены одним двухвалентным остатком (например, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) или даже более высоковалентным остатком (например, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$). Это обстоятельство может привести к тому, что заряд комплексного иона может быть различным в зависимости от заряда центрального иона и неионогенно связанных кислотных остатков. Общая формула иона диацидотетраминового типа имеет вид $[Me^{n+}A_4X^{m-}Z^{p-}]^{n-m-p}$.

Если $m + p < n$, то комплексный ион будет катионом, если $m + p = n$, то комплексный ион будет незаряженным, если же $m + p > n$, то он будет анионом.

Второе обстоятельство, обусловливающее большое разнообразие соединений диацидотетраминового типа, будет рассмотрено в дальнейшем (стр. 72 и сл.).

Исходным соединением для синтеза диацидотетраминов трехвалентного кобальта у нас был карбонатотетраминхлорид состава $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$.

При действии соляной кислоты группа CO_3^{2-} может быть заменена хлором. Разумеется, можно заменить группу CO_3^{2-} не только хлором, но и другими кислотными остатками.

В частности, легко идет замещение группы CO_3^{2-} группами NO_2^- при действии нитрита натрия на раствор карбонатотетраммина.

Мы уже знаем из предыдущего, что группа NO_2^- стремится вступить в неионогенное сочетание с кобальтом. При действии на $[Co(NH_3)_4CO_3]X$ нитрита натрия в азотнокислом растворе группа CO_3^{2-} замещается группами NO_2^- в соответствии с уравнением:

$$[Co(NH_3)_4CO_3]X + 2NaNO_2 \rightleftarrows [Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X + Na_2CO_3$$

Превращение это обычно осуществляется в кислом растворе, чтобы разрушить Na_2CO_3 и обеспечить практическую необратимость реакции в направлении полного замещения группы CO_3^{2-}. Возникающая при этом соль, сыгравшая крупную роль в развитии химии комплексных соединений, была получена Иергенсеном [33] в 1894 г.

Так как соль $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ кристаллизуется в ромбических призмах коричнево-желтого цвета, ей было присвоено, в соответствии с латинским обозначением этого цвета, название флавосоль (от латинского *flavus*). Понятие флавосоль (так же как лутеосоль или пурпуреосоль) — это родовое понятие, которое охватывает всю совокупность солей, содержащих данный комплексный катион $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ в сочетании с различными ионогенно связанными кислотными остатками. В соответствии с этим в литературе нередко встречаются такие названия, как флавонитрат, флавохлорид, флавосульфат и т. п.

Детальное исследование флавосолей с помощью реакций двойного обмена показывает, что все они содержат ион $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$, в котором обе группы NO_2^- неионогенно связаны внутри комплекса.

Разница в химическом поведении комплексно связанных групп NO_2^- и свободных ионов NO_2^- ясно обнаруживается, если взять в качестве примера флавонитрит, т. е. соль $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$.

При перекристаллизации этой соли из уксуснокислого раствора внешняя группа NO_2^- разрушается с выделением окислов азота, в то время как обе группы NO_2^-, находящиеся внутри комплекса, остаются при этом нетронутыми. Представление о структуре флавосолей, вытекающее из сопоставления результатов реакций двойного обмена, подтверждается также данными измерения молекулярной электропроводности.

Приводим цифры молекулярной электропроводности флавонитрата $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ в зависимости от разведения:

V	μ	V	μ
125	88	500	97
250	93	1000	101

Очевидно, что $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ действительно является двойным электролитом.

В связи с описанием свойств флавосоли следует указать еще на одно явление, подобного которому еще не встречалось при описании соединений гексаминового и ацидопентаминового типов. Еще задолго до получения солей флаворяда были известны соли, отвечающие тому же составу, но обладающие иными свойствами. Эти соли были получены еще в 1875 г. Гиббсом [34] и, имея тот же эмпирический состав, что и флавосоли, отличались от последних своей окраской, растворимостью, а также некоторыми химическими реакциями. В соответствии с присущим им винно-желтым цветом они получили название кроцеосолей. Существует несколько методов получения этих солей, из которых укажем на следующие:

1. Кроцеосоли могут быть получены путем окисления водного раствора $CoCl_2$ в присутствии NH_3, NH_4Cl и $NaNO_2$.

2. Кроцеосоли могут быть получены также путем взаимодействия в водном растворе солей нитропентаминового ряда $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ с $NaNO_2$ при нагревании.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2 + NaNO_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3 + NaNO_3 + NH_3\uparrow$$

В данном случае происходит вытеснение молекулы аммиака нитрогруппой, вступающей в комплекс.

3. Кроцеосоли образуются и при действии нитрита натрия на празеохлорид $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ в уксуснокислом растворе. Следовательно, при действии $NaNO_2$ на карбонатотетраммин $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ получается флавосоль состава $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, а при действии $NaNO_2$ на $[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$ получается изомерная с ней кроцеосоль того же состава.

Таким образом, на примере соединений динитротетрамминового ряда мы впервые встречаемся с явлением изомерии комплексных соединений, сыгравшим исключительно важную роль в разработке координационной теории. Существенно отметить, что при исследовании реакций двойного обмена с участием кроцеосолей получается однозначный вывод относительно того, что комплексный ион, как и в случае флавосолей, состоит из иона Co (III), прочно соединенного с четырьмя молекулами аммиака и двумя неионогенно связанными нитрогруппами. Этот комплексный ион несет один положительный заряд и связан с одним одновалентным кислотным остатком, обладающим всеми свойствами свободного иона. Таким образом, кроцеосоли и флавосоли одинаковы не только по составу, но и по характеру ионного распада. И те и другие распадаются на ионы согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X \rightleftarrows [Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+ + X^-$$

Молекулярная электропроводность водного раствора кроцеонитрата почти не отличается от молекулярной электропроводности флавонитрата.

Действительно, для кроцеонитрата имеем:

v	μ
250	95
500	97
1000	98

Возникает вопрос о природе этой изомерии. В связи с этим необходимо несколько остановиться на «подходах» к объяснению явлений изомерии. Сталкиваясь в лаборатории с новым явлением изомерии, можно подойти к его объяснению с различной степенью глубины. Так, Иергенсен, открывший флавосоли, а следовательно, и изомерию флаво- и кроцеосолей, пытался толковать эту изомерию с точки зрения особенностей строения нитрогруппы, входящей в состав комплекса. Он предполагал, что во флавосолях нитрогруппа связана с кобальтом через кислород, а в кроцеосолях — через азот. Основанием для такого предположения служило некоторое различие в прочности связи нитрогруппы в солях обоих изомерных рядов.

Так, при действии соляной кислоты в определенных условиях флавосоли превращались в зеленые дихлоросоли состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, между тем как изомерные кроцеосоли в тех же условиях превращались в хлоронитросоли $[Co(NH_3)_4NO_2Cl]Cl$, т. е. хлором замещалась только одна нитрогруппа.

Эта идея о причине изомерии флаво- и кроцеосолей, по-видимому, подкреплялась фактом открытия в 1894 г. на примере солей состава $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ солевой изомерии, действительно обусловленной неодинаковым характером связи нитрогруппы с кобальтом (ксанто- и изоксантосоли). Эта изомерия будет рассмотрена в дальнейшем. Здесь же необходимо указать, что изомерия флаво- и кроцеосолей обусловлена другими причинами.

Действительно, незадолго до открытия изомерии флаво- и кроцеосолей тот же автор открыл также изомерию дихлородиэтилендиаминовых солей кобальта состава $[CoEn_2Cl_2]Cl$. Эти соли по составу аналогичны уже упоминавшейся нами соли $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, отличаясь от нее лишь тем, что в них четыре молекулы аммиака заменены двумя молекулами этилендиамина. Один из рядов изомерных солей $[CoEn_2Cl_2]Cl$ окрашен в зеленый цвет наподобие $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ и получил поэтому название солей празеоряда (от греческого названия зеленого цвета), а соли второго ряда окрашены в сине-голубой цвет и были названы солями виолеоряда. Часто говорят просто о празео- и виолеосолях.

Этилендиаминовые соли празеоряда были получены в 1889 г., а соли виолеоряда — в 1890 г. Соли празеоряда легко могут быть приготовлены путем окисления раствора $CoCl_2$ кислородом воздуха в присутствии этилендиамина. Они выделяются из раствора после выпаривания с добавленной соляной кислотой. При этом получается кислая соль состава $[CoEn_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$.

При обработке этиловым спиртом или даже просто при сушении при 100° С эта соль теряет молекулы HCl и H_2O и переходит в соль $[CoEn_2Cl_2]Cl$ изумрудно-зеленого цвета.

Если приготовить водный раствор этой соли * и подвергать его выпариванию на водяной бане досуха, то вместо соли изумрудно-зеленого цвета получается кристаллическое вещество сине-фиолетового цвета, имеющее тот же состав. Это и есть виолеохлорид. Виолеохлорид может быть получен не только из празеосоли, но также и непосредственно путем действия соляной кислоты на карбонатосоль $[CoEn_2CO_3]Cl$, сульфитосоль $[CoEn_2SO_3]Cl$ и, наконец, на так называемый тетраэтилендиамин-μ-диол-кобальтисульфат, представляющий собой многоядерное комплексное соединение, рассматриваемое в дальнейшем.

Рассмотрим подробнее свойства этих изомеров. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что здесь не может быть и речи о какой-либо физической изомерии, в частности о диморфизме. Различие свойств не ограничивается областью твердого состояния, — оно сохраняется и в растворе. Если растворить в воде соль празеоряда,

* Раствор не должен содержать следов кислоты.

то раствор первоначально получается зеленого цвета. Если сделать то же самое с солью виолеоряда, то раствор получит сине-голубую окраску.

Исследование водных растворов солей обоих рядов позволяет в полной мере охарактеризовать как состав комплексного иона, так и тип ионного распада. В свежеприготовленном растворе празеосоли $[CoEn_2Cl_2]Cl$ нитрат серебра на холоду осаждает тотчас же только $^1/_3$ хлора, содержащегося в соединении. Качественные реакции на ион кобальта и свободный этилендиамин дают отрицательный результат. Эти обстоятельства позволяют прочно обосновать состав комплексного иона, выражаемый формулой $[CoEn_2Cl_2]^+$.

Факт аналогичного поведения водного раствора виолеосоли показывает, что изомерия никак не может быть сводима к какому-либо различию в составе комплексного иона. Виолеосоль, как и празеосоль, в водном растворе подвергается диссоциации согласно уравнению:

$$[CoEn_2Cl_2]Cl \rightleftarrows [CoEn_2Cl_2]^+ + Cl^-$$

Измерение молекулярной электропроводности водных растворов обеих солей, с одной стороны, подтверждает только что приведенное представление о характере ионного распада, а с другой, вскрывает и некоторые любопытные различия в свойствах обеих солей. Так, оказывается, что обе соли в водном растворе относительно быстро подвергаются гидратации, сопровождающейся вымыванием первоначально неионогенно связанных кислотных остатков из комплексного ядра. При этом скорость гидратации изомеров оказывается различной. Так, при $V = 125$ и $t = 25°$ С имеем:
для $[CoEn_2Cl_2]Cl$ (празеоряд)

Время, *мин*	0,5	1,5	4,5	10,5	80	166
μ	94,5	95,3	97	100	121	145

для $[CoEn_2Cl_2]Cl$ (виолеоряд)

Время, *мин*	1	3	10	34
μ	95	97	109	139

Из этих данных видно, что первоначальные цифры вполне характерны для двойных электролитов. Однако затем наблюдается постепенный рост молекулярной электропроводности, причем в случае виолеосоли она нарастает быстрее, чем в случае празеосоли. Параллельно росту молекулярной электропроводности наблюдается и характерное изменение окраски, сопровождаемое прогрессирующей осаждаемостью хлора при действии нитрата серебра на холоду. Первоначально зеленый раствор празеохлорида постепенно приобретает красную окраску за счет превращения согласно схеме:

$$[CoEn_2Cl_2]Cl \longrightarrow [CoEn_2(H_2O)Cl]Cl_2 \longrightarrow [CoEn_2(H_2O)_2]Cl_3$$

Точно такое же превращение испытывает и виолеохлорид с той разницей, что раствор первоначально окрашен не в зеленый цвет, а в синий.

Прямые определения констант скорости гидратации празео- и виолеосолей $[CoEn_2Cl_2]Cl$ и $[CrEn_2Cl_2]Cl$ (Матье) дали следующие значения:

	k (в *сек*$^{-1}$) при 25° С
$[CoEn_2Cl_2]Cl$ (празеоряд)	$0{,}32 \cdot 10^{-4}$
$[CoEn_2Cl_2]Cl$ (виолеоряд)	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$
$[CrEn_2Cl_2]Cl$ (празеоряд)	$0{,}38 \cdot 10^{-4}$
$[CrEn_2Cl_2]Cl$ (виолеоряд)	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$

Скорость гидратации празеохлорида $[CoEn_2Cl_2]Cl$ изучалась также по методу свертывания золя As_2S_3. Этот метод основан на образовании в растворе по мере гидратации более высоко заряженных катионов, обладающих, как известно, резко увеличенным по сравнению с одновалентными катионами коагулирующим действием. Таким путем удалось показать, что процесс гидратации празеохлорида протекает в две последовательные стадии.

Конечным продуктом гидратации празео- и виолеохлорида является равновесная смесь изомерных диаквосолей $[CoEn_2(H_2O)_2]Cl_3$. В водном растворе при 25° С резко преобладающим продуктом является диаквосоль виолеоряда.

Кроме окраски и лабильности в водном растворе, изомеры отличаются друг от друга всей совокупностью свойств. В частности, существенным является различие в растворимости. Так, при комнатной температуре 1 вес. ч. празеохлорида растворяется примерно в 4 вес. ч. воды, между тем как 1 вес. ч. виолеохлорида при тех же условиях требует для растворения 25 вес. ч. воды.

При реакциях двойного обмена, осуществляемых со свежеприготовленными растворами и не затрагивающих комплексно связанных кислотных остатков, соли празео- и виолеоряда могут переводиться в соли с другими анионами, причем, как правило, не происходит перегруппировок и превращений солей одного ряда в другой. Так, при взаимодействии сине-фиолетового раствора соли $[CoEn_2Cl_2]Cl$ с HNO_3, с HI, с растворами дитионатов выпадают соответственно виолеонитрат, виолеоиодид и виолеодитионат.

Совершенно аналогично ведут себя и соли празеоряда. Если, однако, затрагивать внутренние компоненты комплексного иона, то процессы замещения часто сопровождаются молекулярными перегруппировками, т. е. превращением солей виолеоряда в соли празеоряда, и наоборот. Весьма часто при подобных реакциях замещения получаются смеси солей, относящихся к обоим рядам.

Соответствующие молекулярные перегруппировки и их механизм будут подробно рассмотрены в последующих главах. Здесь существенно уже само наличие у соединений диацидодиэтилендиаминового

ряда изомерии, аналогичной изомерии флаво- и кроцеосолей. Как уже было указано (стр. 72), предполагалось, что изомерия флаво- и кроцеосолей обусловлена неодинаковым характером связи нитрогруппы с ионом кобальта. Так как в диацидодиэтилендиаминовых комплексах нитрогруппы нет, то для объяснения изомерии сначала допускали неравноценность валентностей атома кобальта.

Чрезвычайно существенным явилось то обстоятельство, что дальнейшие исследования, которыми мы обязаны, главным образом, Вернеру, показали, что способность существовать в двух изомерных видоизменениях является характерной особенностью солей диацидотетраминового типа независимо от природы отдельных заместителей.

Мы пока ознакомились с этой изомерией на примере соединений состава $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ и $[CoEn_2Cl_2]X$. В первую очередь было показано, что подобная же изомерия характерна также для соединений состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ и $[CoEn_2(NO_2)_2]X$. Впоследствии было синтезировано около 30 рядов изомерных солей диацидотетраминового типа.

Известно, что при действии соляной кислоты на карбонатотетрааммины состава $[Co(NH_3)_4CO_3]X$ может быть получена зеленая соль $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

Исходя из излагаемых ниже основных положений координационной теории, можно было предположить, что должно существовать, как и в случае соли $[CoEn_2Cl_2]Cl$, второе, изомерное видоизменение этой соли, которое бы соответствовало виолеосолям $[CoEn_2Cl_2]Cl$. Те же теоретические положения, а также аналогия с соединениями состава $[CoEn_2Cl_2]Cl$ указывали путь для получения этого изомера. Соль эта, изомерная празеосоли $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, должна была бы быть первичным продуктом действия соляной кислоты на карбонатотетраммин $[Co(NH_3)_4CO_3]X$, сульфитотетраммин $[Co(NH_3)_4SO_3]X$ или на октаммин-μ-диолкобальтисульфат.

Однако на самом деле, как мы уже знаем, действие разбавленной соляной кислоты в водном растворе на карбонатотетраммин $[Co(NH_3)_4CO_3]X$ приводит к солям состава $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$ и затем $[Co(NH_3)_4(H_2O)X]X_2$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ образуется в условиях действия на карбонатотетраммин концентрированной HCl при нагревании. Как уже было сказано, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ получается при этом в форме празеосоли. Так как при изучении свойств виолеосоли $[CoEn_2Cl_2]Cl$ выяснилось, что это соединение при нагревании в растворе с HCl переходит в празеоформу * и что этилендиаминовые комплексы вообще устойчивее аммиачных, Вернер предположил, что первично образующаяся изомерная форма соли $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ в условиях реакции успевает перейти в празеоформу. Чтобы замедлить этот процесс, он попытался заменить водную среду спиртовой.

* Наоборот, при простом упаривании водного раствора празеосоль $[CoEn_2Cl_2]Cl$ переходит в виолеоформу.

Действительно, при действии спиртовым раствором HCl на $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ Вернеру удалось получить, наряду с солью зеленого цвета состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, также и соль сине-фиолетового цвета того же состава. Понижая температуру реакции с помощью охлаждения жидким воздухом, он смог получить соль сине-фиолетового цвета в чистом виде, хотя и с небольшим выходом *. Таким образом выяснилось, что замена этилендиамина аммиаком не уничтожает изомерии. Интересно, что окраска изомерных рядов аммиачных производных соответствует окраске этилендиаминовых, так что и в данном случае мы имеем дело с солями празео- и виолеоряда. С помощью реакций двойного обмена, а также с помощью метода измерения электропроводности можно показать, что данные соли содержат комплексный катион состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ и что в водном растворе они первично диссоциируют согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \rightleftarrows [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + Cl^-$$

Однако эти соли значительно более лабильны и менее устойчивы, чем соответствующие этилендиаминовые производные. Приведем значения, характеризующие изменение молекулярной электропроводности во времени для соли $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ (празеоряда) ($V = 1024$, $t = 25°$ C):

Время, *мин*	0	1	10	15	20	30	180
μ	121	126	231	275	297	328	390

Приведенные величины показывают, что соль сначала растворяется главным образом как двойной электролит, хотя даже в момент растворения часть хлора уже успевает перейти в ионное состояние. Дальше процесс гидратации, выражаемый уравнением

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]X + 2H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^X_{Cl_2}$$

быстро прогрессирует, и в конце концов (через 3 *ч*) молекулярная электропроводность достигает значения, характерного для четверного электролита. Молекулярная электропроводность комплекса $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$ при $V = 1024$, $t = 25°$ C равна 399.

Сопоставление величин электропроводности $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$ с конечным значением электропроводности $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ ясно показывает, что гидратация идет с вытеснением из комплекса обоих кислотных остатков. Если бы вытеснялся только один ион хлора, то это соответствовало бы электролиту, распадающемуся не на четыре иона, а на три. Так же как и в случае дихлородиэтилендиаминовых солей, процесс гидратации обнаруживается не только по величине

* Виолеосоль $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ может быть получена также при осторожном действии концентрированной HCl на флавонитрит при —10° C.

нарастания молекулярной электропроводности, но также по характерному изменению окраски (переход к красному цвету), по растущей осаждаемости первоначально неионогенного хлора ионами серебра, а также по усилению коагуляции золя As_2S_3. Виолеосоли состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ в растворе еще лабильнее празеосолей. В случае дихлородиэтилендиаминовых солей можно наблюдать как превращение солей виолеоряда в соли празеоряда (при нагревании в растворе, содержащем HCl), так и обратное превращение (при упаривании водных растворов). Для дихлоротетрамминов пока наблюдалось только превращение солей виолеоряда в соли празеоряда (также под действием HCl), но не обратно.

Отмеченная большая устойчивость этилендиаминовых комплексов по сравнению с аммиачными — явление общее в химии комплексных соединений. Эта закономерность, подчеркивающая стабилизирующее действие циклических заместителей типа этилендиамина, характерна не только для соединений кобальта, но отчетливо обнаруживается и на соединениях других металлов. Так, если действовать на раствор сульфата никеля избытком аммиака, то получится соединение состава $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.

Но это соединение весьма неустойчиво. При стоянии раствора аммиак постепенно отщепляется, заменяется водой и в конце концов образуется гидрат закиси никеля $Ni(OH)_2$. Если же вместо аммиака действовать на раствор $NiSO_4$ этилендиамином, то получается $[NiEn_3]SO_4$, который гораздо более прочен. С повышением устойчивости комплекса под влиянием введения циклических заместителей мы еще неоднократно встретимся в дальнейшем.

Выше уже упоминалось, что способность существовать в двух изомерных формах оказалась характерной для солей диацидотетраминового типа.

Изомерия соединений $[CoEn_2X_2]X$ сохраняется не только при любых X, но также и в тех случаях, когда речь идет о соединениях типа $[CoEn_2XY]X$ (где X и Y — одновалентные анионы) и, наконец, даже о соединениях, заключающих комплексный ион типа $[CoEn_2AB]$ (где A и B могут быть как кислотными остатками, так и нейтральными молекулами).

Наличие изомерии у рассмотренных выше соединений показывает, что самое явление не зависит ни от природы кислотных остатков, ни от природы нейтральных молекул. Природа составных частей комплекса определяет свойства изомеров, их устойчивость в водном растворе, возможность их взаимной превращаемости, но наличие самого факта изомерии не зависит от природы заместителей.

Можно представить себе такой случай, когда неустойчивость комплекса настолько велика, что одна из изомерных форм может не поддаваться изолированию, но совокупность имеющегося экспериментального материала заставляет смотреть на подобные случаи как на исключение, обусловленное именно неустойчивостью соединения.

Высказанное положение подтверждается далее тем, что изомерия отнюдь не ограничивается производными трехвалентного кобальта, но наблюдается также на соединениях других металлов, относящихся к диацидотетраминовому тиху.

Кроме производных Co(III) известны соли диацидотетраминового типа, образующиеся от Cr(III), Rh (III), Ir(III) и Pt(IV).

В качестве примеров могут быть приведены следующие соли:

$[CrEn_2Cl_2]X$	фиолетовая модификация; серо-зеленая модификация
$[CrEn_2Br_2]X$	фиолетовая модификация; зеленая модификация
$[CrEn_2(SCN)_2]X$	красно-оранжевая модификация; желто-оранжевая модификация
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	две изомерные модификации и т. п.

Из этих соединений вкратце остановимся лишь на производных трехвалентного хрома. Для хрома Пфейффером [35] получены и изучены только что упоминавшиеся соли диацидодиэтилендиаминового ряда общей формулы $[CrEn_2X_2]Y$.

Исходным веществом для синтеза этих соединений являются соли типа $Me_3[Cr(SCN)_6]$. При действии на соль $Me_3[Cr(SCN)_6]$ этилендиамина получается смесь изомерных солей состава $[CrEn_2(SCN)_2]SCN$ *. Соли могут быть отделены друг от друга благодаря различию в растворимости. Полученные в чистом виде соли могут служить исходными продуктами для получения двух изомерных рядов солей общей формулы $[CrEn_2(SCN)_2]X$. Соли одного ряда характеризуются красно-оранжевой, а соли другого ряда — желто-оранжевой окраской. Соли, имеющие красно-оранжевую окраску, растворимы в воде труднее, чем соли с желто-оранжевой окраской. Эти соединения отличаются значительной прочностью.

Явление изомерии сохраняется при замене внутрикомплексно-связанных роданогрупп на галогены и некоторые другие координированные группы. При действии хлора на изомерные соли $[CrEn_2(SCN)_2]X$ роданогруппы подвергаются окислению и вместо них в составе комплексного иона фиксируются ионы хлора. Таким образом, могут быть получены два изомерных ряда солей $[CrEn_2Cl_2]X$, причем замечательно, что соли одного ряда окрашены в серо-зеленый, а другого — в фиолетовый цвет. Налицо явная аналогия с соответствующими производными кобальта. Дихлоросоли, имеющие фиолетовую окраску, получаются из дироданосолей, окрашенных в красно-оранжевый цвет, а из солей с желто-оранжевой окраской образуются дихлоросоли, окрашенные в серо-зеленый

* Условия образования изомеров здесь такие же, как при действии этилендиамина на $K_3[Co(NO_2)_6]$.

цвет. При растворении солей, окрашенных в фиолетовый цвет, в воде раствор первоначально окрашивается в фиолетовый цвет. При добавлении к этому раствору роданида калия можно обратно получить исходные дироданосоли красно-оранжевого цвета. Наоборот, из раствора дихлоросоли, окрашенной в серо-зеленый цвет, можно под действием KSCN получить соли желто-оранжевого цвета. С течением времени в растворе как фиолетовой, так и серо-зеленой модификации $[CrEn_2Cl_2]X$ происходит гидратация согласно схеме:

$$[CrEn_2Cl_2]X + 2H_2O \longrightarrow [CrEn_2(H_2O)_2]^{X}_{Cl_2}$$

Конечными продуктами гидратации обеих модификаций являются две изомерные диаквосоли, из которых каждая способна под действием соляной кислоты дать обратно исходную дихлоросоль.

Таким образом, у диэтилендиаминовых производных трехвалентного хрома устойчивость «празео»- и «виолео»-структуры превышает устойчивость соединений кобальта. Правда, и в этом случае известны происходящие при некоторых условиях превращения празеосолей в виолеоформу, и наоборот, но они идут с большим трудом, чем в случае кобальта.

Другие многочисленные примеры солей диацидотетраминового типа будут приведены в главе III.

Глава II

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

1. ЭВОЛЮЦИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДО КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Располагая уже некоторым экспериментальным материалом по химии комплексных соединений, перейдем к рассмотрению теоретических воззрений.

Первое, что нуждалось в теоретическом истолковании, — сам факт существования комплексных соединений, который не мог быть согласован с обычным учением о валентности без дополнительных гипотез. Второе — своеобразные свойства кислотных остатков: почему одни связаны ионогенно, другие неионогенно, и какая существует связь между составом комплекса и функцией кислотных остатков? Третье обстоятельство, нуждавшееся в объяснении, — изомерия.

Поскольку речь идет об объяснении однотипных явлений, наблюдаемых на разнообразных объектах, естественно, что здесь должно быть дано какое-то общее объяснение. Так это представляется в настоящее время, но в процессе развития теоретических воззрений каждая теория соответствовала тому уровню состояния химической науки, который был характерен для данного исторического этапа. Многие из уже рассмотренных выше фактов были еще неизвестны в то время, когда были высказаны первые теории строения комплексных соединений. В частности, ионная теория тогда еще не существовала и не производились измерения молекулярной электропроводности.

Ряд старых теорий, не принимавших во внимание многих впоследствии установленных фактов, может, разумеется, представлять только исторический интерес. Однако, так как элементы некоторых отдельных воззрений сохранили значение и в настоящее время, следует вкратце рассмотреть их.

Прежде всего надо указать, что вопрос о специальном объяснении состава и свойств комплексных соединений возник после того, как обрисовались контуры учения о валентности. Раньше, когда не было этого учения, не проводилось и сколько-нибудь четкого различия между простыми и комплексными соединениями. Но после того, как «простые» соединения получили более или менее

удовлетворительное истолкование на основе учения о валентности, вопросы строения комплексных соединений оказались в центре внимания химиков.

Первая идея трактовки аммиакатов состояла в том, что присоединение аммиака к солям металлов считалось аналогичным присоединению аммиака к кислотам (Грэм [1]). Присоединение же аммиака как к кислотам, так и к солям, согласно этому взгляду, является процессом образования аммонийных солей.

Образование хлорида аммония из NH_3 и HCl изображается уравнением:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

Если вместо HCl взять хлорид меди (II) и действовать на него аммиаком, то можно соответственно получить:

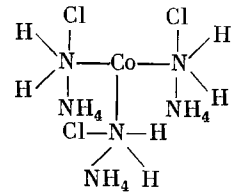
$$CuCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow [N_2H_6Cu]Cl_2 *$$

Таким образом, считалось, что в данном случае медь как бы замещает водород в двух молекулах хлорида аммония. Представление, что процесс присоединения аммиака к кислотам и к солям по существу один и тот же, — правильное, однако дальше эта идея стала развиваться неправильным путем в силу определенно неправильных на современный взгляд химических представлений о структуре аммонийных солей.

Так возникло обыкновение рассматривать аммиачные комплексные соединения как замещенные аммонии, и это представление достигло известной законченности в так называемой аммонийной теории Гофмана [2], который уже дал определенные формулы для ряда комплексных соединений различных металлов, и в частности для солей кобальта, рассмотренных в главе I.

Согласно этой теории, лутео-, пурпурео- и празеосоли должны рассматриваться как продукты замещения водорода в молекуле хлорида аммония. При этом допускалось, что водород хлорида аммония может замещаться как металлом, так и группой NH_4.

Исходя из такого представления, лутеосоль изображалась следующим образом:

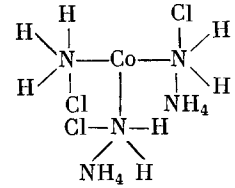


Формула содержит как бы три молекулы NH_4Cl, в каждой из которых один водород замещен кобальтом, а второй — группой NH_4.

* Здесь принято во внимание присоединение лишь двух молекул NH_3 к молекуле $CuCl_2$.

Нетрудно убедиться, что эмпирический состав этого продукта отвечает формуле $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

Очень легко подобным же образом изображать строение также пентамминов и тетрамминов. Разница только в количестве групп NH_4, замещающих водороды в исходных молекулах NH_4Cl. Для примера приведем формулу пурпуреосоли:



Точно таким же образом может быть изображено и строение аммиачных производных трехвалентного хрома, четырехвалентной и двухвалентной платины и других металлов.

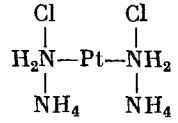
Если подходить с точки зрения формального отображения состава, то «аммонийные» формулы на первый взгляд могут показаться удовлетворительными. Они не находились в противоречии с учением о валентности, если считать азот в аммонийных солях пятивалентным. При рассмотрении свойств лутеосоли такая формула не вступала в противоречие с опытом, так как в лутеосоли все атомы хлора по своему характеру соответствуют хлору, входящему в состав хлорида аммония. Однако формулы «аммонийной» теории, которые в свое время получили широкое распространение и применялись для изображения состава ряда аммиакатов, были совершенно бессильны в отношении объяснения факта изменения функции кислотного остатка при удалении из лутеосоли хотя бы одной молекулы аммиака. Действительно, рассмотрение формулы пурпуреосоли $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, написанной указанным выше образом, показывает, что и в этом соединении все атомы хлора связаны однотипно и таким же образом, как в хлориде аммония. То же самое относится и к формуле празеосоли. Это показывает, что «аммонийные» формулы не отражают различия функции кислотных остатков в ацидопентамминах и в диацидотетрамминах и тем более не объясняют связи между изменением функции кислотных остатков и удалением молекул аммиака из исходного комплекса.

Воззрения эти оказались совершенно беспомощными, когда Иергенсен [3] установил, что существуют комплексные соединения, по составу и свойствам вполне аналогичные аммиакатам, но которые вместо аммиака содержат третичные амины типа пиридина C_5H_5N. Пиридин не содержит атомов водорода, которые могли бы замещаться радикалами пиридиния C_5H_5NH, выполняющими роль групп NH_4 в приведенных выше формулах.

Объектом работы Иергенсена были в первую очередь аммиакаты и аминаты двухвалентной платины.

Так, он показал, что наряду с соединениями состава $PtCl_2 \cdot 4NH_3$ существуют совершенно аналогичные соединения $PtCl_2 \cdot 4Py$. В результате использования приемов и методов, подробно рассмотренных выше на примере соединений кобальта, можно установить, что строение обоих соединений может быть выражено формулами $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $[PtPy_4]Cl_2$.

Строение первого из этих соединений может быть легко изображено с помощью формул «аммонийной» теории. Так, исходя из представления о замещенных аммониях, будем иметь:



Каждый атом азота здесь пятивалентен, согласно старым представлениям о валентности азота в аммонийных солях.

Однако второе из только что упомянутых соединений таким образом изображено быть не может. Между тем свойства аммиачного и пиридинового соединений настолько аналогичны, что не может возникнуть сомнения и в аналогии принципов их строения. От этой теории пришлось, таким образом, отказаться, и на смену ей пришла новая теория [4], связанная с именами скандинавских химиков — Бломстранда и Иергенсена. Эта теория представляла собой применение к области комплексных соединений идей, отчасти близких к тем, которые положены в основу теории строения органических соединений. В основу теории были положены следующие допущения.

1. Ряд элементов способен при образовании комплексных соединений проявлять более высокую валентность, чем при образовании соединений обычного типа.

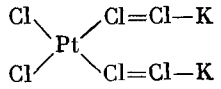
2. Имеется возможность цепеобразного сочетания таких молекул, как NH_3 и H_2O, а также кислотных остатков, входящих в состав комплекса, например Cl^- или Br^-. Теория принимала, что эти молекулы (или атомы) могут образовать цепи подобно тому, как это происходит в органической химии при построении гомологических рядов.

3. Наконец, третье основное допущение сводилось к тому, что различная функция кислотных остатков объяснялась с точки зрения характера их связи с металлом. Считалось, что неионогенно связанные кислотные остатки связаны непосредственно с металлом по типу Me — X, а ионогенно связанные, подвижные, легко вступающие в реакции обменного разложения кислотные остатки связаны с металлом при помощи прослойки из каких-нибудь нейтральных молекул по типу Me — A — X, причем роль A могут выполнять NH_3, H_2O и тому подобные молекулы.

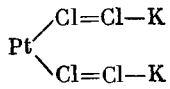
Теория Бломстранда — Иергенсена (цепная теория) была пригодна для истолкования строения уже не только одних аммиакатов, но также и других важнейших классов комплексных соединений, в частности, двойных солей и кристаллогидратов.

В качестве примера могут быть приведены формулы для хлороплатината калия K_2PtCl_6 и хлороплатинита K_2PtCl_4. Первый можно рассматривать как продукт сочетания молекулы $PtCl_4$ с двумя молекулами хлорида калия: $PtCl_4 \cdot 2KCl$. Соответственно K_2PtCl_4 можно трактовать как продукт сочетания $PtCl_2$ с двумя молекулами хлорида калия: $PtCl_2 \cdot 2KCl$.

Таким образом, хлороплатинату может быть приписано строение:

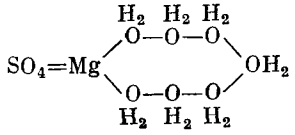


а хлороплатиниту:



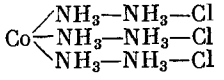
При установлении этих формул делалось допущение, что хлор может быть трехвалентным и что два атома хлора могут связываться между собой даже кратной связью.

Не вдаваясь пока в критику этих формул, посмотрим, как изображалось на основе воззрений цепной теории строение кристаллогидратов. Так, семиводному кристаллогидрату сульфата магния приписывалась формула:



Для этой формулы характерна четырехвалентность кислорода и цепеобразное сочетание частиц воды. Магний в этом соединении также является четырехвалентным.

Далее, посмотрим, каким образом на основе цепной теории изображалось строение аммиакатов, со свойствами которых мы уже знакомы. Учитывая ионный характер всех кислотных остатков, входящих в состав лутеосоли, и делая изложенные выше основные допущения, самым естественным было бы приписать лутеосоли формулу типа:



При этом были бы удовлетворены все основные допущения теории: каждый атом азота был бы пятивалентным, атомы хлора были бы связаны с атомами кобальта при посредстве цепи из двух молекул

аммиака (не непосредственно), так что атомы хлора должны были бы вести себя, как в хлориде аммония, т. е. как ионы. Но такая формула не в состоянии была бы объяснить, почему при удалении одной молекулы аммиака один атом хлора утрачивает ионные свойства. С учетом этого обстоятельства лутеосоли была приписана менее симметричная формула:

$$Co\begin{cases} NH_3-Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{cases}$$

Приведенная формула в течение ряда лет, вплоть до возникновения координационной теории, считалась наиболее правильно отражающей свойства лутеосоли. Она действительно давала возможность объяснить ряд фактов. Так, переход от гексаммина (лутеосоли) к пентаммину (пурпуреосоли), сопровождающийся переходом одного кислотного остатка в неионогенное состояние, объясняется с точки зрения только что приведенной формулы отщеплением аммиака от одной короткой цепи. Тогда соответствующий атом хлора придвигается вплотную к атому металла и оказывается связанным неионогенно. Этот же процесс может повториться еще раз при переходе от пентаммина к тетраммину. Таким образом, цепная теория действительно означала некоторый прогресс по сравнению с предыдущими теориями.

Но, кроме характерного изменения функции кислотных остатков, надлежало объяснить еще и явление изомерии, которое цепная теория объясняла значительно хуже. Во-первых, цепная теория давала возможность теоретически предвидеть изомерию там, где она не подтверждалась опытом. Например, для лутеосоли была принята несимметричная формула, приведенная выше. Однако теория не давала никакого объяснения тому, что гексаммин, отвечающий ранее приведенной симметричной формуле, не существует. Между тем такой гексаммин должен был бы отличаться от уже изученного нами (лутеосоли) отсутствием изменения функции кислотных остатков при удалении аммиака из молекулы.

Можно было бы привести еще много других примеров, свидетельствующих о том, что цепная теория требовала наличия изомерных видоизменений для ряда соединений, реально существующих только в одной форме.

С другой стороны, нужно отметить, что теория эта была не в состоянии объяснить наличие изомерии там, где она действительно наблюдается, например, изомерию типа празео- и виолеосолей. Чтобы все же дать какое-то объяснение подобной изомерии, приходилось прибегать к дополнительным допущениям.

Например, для объяснения изомерии соединений, содержащих нитрогруппу, приходилось допускать гипотезу о неодинаковом строении нитрогруппы в изомерных солях, а для объяснения изомерии празео- и виолеосолей гипотезу о неодинаковом характере единиц

сродства трехвалентного кобальта. Подобные допущения в большинстве случаев носили весьма малообоснованный характер и заметно снижали ценность теории.

Помимо возражений, связанных с объяснением явлений изомерии, против теории Бломстранда — Иергенсена можно было выдвинуть еще несколько возражений принципиального характера, затрагивающих те допущения, которые лежат в основе этой теории.

Одно из таких возражений (весьма существенное) сводится к тому, что, помимо фактов, непосредственно относящихся к области комплексных соединений, нет никаких оснований для того чтобы принимать цепеобразное сочетание отдельных молекул друг с другом. В химии углерода, действительно, имеется множество фактов, указывающих, что атомы углерода могут образовывать цепи, но в химии азота, кислорода, хлора мы таких фактов не знаем.

Далее, весьма спорным является вопрос относительно упоминавшихся в предыдущем изложении ненормально высоких цифр валентности для ряда обычных элементов. Надо признать, что в этом отношении несомненно имелся элемент произвола, опять-таки не оправданный какими-либо фактами из области химии соответствующих элементов. Четырехвалентность магния или трехвалентность хлора не могла быть безоговорочно принята химиками без серьезного обоснования.

Далее, если даже стать на точку зрения цепной теории, то возникал остававшийся без убедительного ответа вопрос о том, почему длина цепей оказывается ограниченной, почему не существует, например, комплексных аммиакатов кобальта, которые содержали бы больше шести молекул аммиака.

Из сказанного ясно, что цепная теория была уязвимой в ряде пунктов. Однако самым существенным ее недостатком было то, что она не давала возможности предсказывать и открывать новые факты. Между тем этот последний признак является основным критерием ценности теории.

В данном случае открывавшиеся новые факты в значительной части находились в непримиримом противоречии с цепной теорией, и это обстоятельство все в большей степени ослабляло ее.

Решающую роль в этом отношении сыграло выяснение свойств соединений триацидотриаминового типа.

В предыдущей главе мы ознакомились со свойствами соединений гексаминового, ацидопентаминового и диацидотетраминового типов. Известно, что отщепление одной молекулы аммиака из соединения $[Co(NH_3)_6]X_3$ приводит к образованию ацидопентаммина $[Co(NH_3)_5X]X_2$, а отщепление молекулы аммиака из последнего приводит к диацидотетраммину $[Co(NH_3)_4X_2]X$. Если рассматривать эти процессы вне связи с цепными формулами, то можно лишь на основании экспериментальных данных прийти к выводу, что потеря комплексом каждой молекулы аммиака влечет за собой переход одного

из кислотных остатков в неионогенно связанное состояние. Если же это так, то можно было бы предполагать, что отщепление одной молекулы аммиака от диацидотетраммина $[Co(NH_3)_4X_2]X$ должно привести к образованию соединения состава $[Co(NH_3)_3X_3]$, в котором все кислотные остатки связаны неионогенно. Если учесть число входящих в комплексное ядро кислотных остатков и молекул аммиака, то подобные вещества должны были бы в соответствии со всем предыдущим получить название соединений триацидотриаминового типа.

Первый представитель соединений этого типа — соль состава $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ — получен еще в 1866 г. (Эрдман[5]) наряду с уже рассмотренной нами кроцеосолью при окислении хлорида кобальта в аммиачном растворе в присутствии нитрита натрия. Эта соль представляет собой труднорастворимое в воде вещество желто-коричневого цвета, прекрасно кристаллизующееся в иголках ромбической формы. С точки зрения цепной теории в этом соединении одна из нитрогрупп должна была бы по свойствам отличаться от двух других, связанных непосредственно с металлом. Между тем в соответствии с изложенной далее координационной теорией эта соль должна была бы быть неэлектролитом именно в силу приведенных выше соображений.

В связи с обоснованием своей теории, встретившей на первых порах жесткую критику со стороны Иергенсена, Вернер[6] подверг соль $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ детальному изучению и установил, что, с одной стороны, эта соль может быть без каких-либо изменений перекристаллизована из горячей уксусной кислоты, а с другой, — что водный раствор ее практически не проводит тока. Приводим величины молекулярной электропроводности этой соли, измерение которых сыграло крупную роль в развитии учения о комплексных соединениях:

V	μ
500	1,46
1000	1,64

Указанные факты с полной убедительностью подтвердили неионогенный характер всех трех содержащихся в соединении нитрогрупп и тем самым опровергли теорию Бломстранда — Иергенсена.

Изложенные выше старые теории строения комплексных соединений отнюдь не являлись единственными и вполне общепринятыми. Надо сказать, что многие крупнейшие химики XIX в., в том числе К. К. Клаус и Д. И. Менделеев, экспериментально или теоретически касались вопросов строения и свойств комплексных соединений *. Профессору Казанского университета К. К. Клаусу наука обязана как открытием элемента рутения (от латинского Ruthenia — Россия), так и очень ценными экспериментальными исследованиями по

* Из русских химиков XIX в. комплексными соединениями платиновых металлов занимался также Скобликов.

химии комплексных соединений платиновых металлов. Что касается Д. И. Менделеева, то хотя он и не работал с комплексными соединениями экспериментально, но в его классическом труде «Основы химии» им неоднократно высказываются соображения по данному вопросу, из которых видно, что для Д. И. Менделеева была ясна неудовлетворительность существовавших ко времени составления «Основ химии» теорий строения комплексных соединений. Наряду с этим некоторые соображения Д. И. Менделеева (см., например, стр. 9) полностью сохраняют значение и в настоящее время, а некоторые из них даже предвосхищают отдельные элементы излагаемой далее координационной теории *.

2. ГЛАВНАЯ И ПОБОЧНАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ

На смену цепной теории пришла координационная теория, создателем которой был Вернер.

При установлении своей теории Вернер исходил из следующих основных соображений. Он считал, что рамки классического учения о валентности оказываются слишком узкими, чтобы вместить новые факты, относящиеся к области комплексных соединений. Более того, он считал (как и Менделеев), что учение о валентности вообще является весьма несовершенным и даже независимо от вопроса о комплексных соединениях нуждается в реформировании. Невозможность объяснить строение комплексных соединений на основе учения о валентности была для него лишь непосредственной причиной для пересмотра всего учения. Поэтому он с самого начала категорически отверг все попытки как-нибудь втиснуть комплексные соединения в теорию валентности и вместо этого расширил самое понятие о валентности путем введения дополнительного представления о так называемой побочной валентности.

Понятие о побочной валентности, а также еще более важное понятие о координации и являются теми новыми идеями, которыми он в первую очередь обогатил общую химию и на основе которых построено современное учение о комплексных соединениях.

Прежде всего выясним, что подразумевал Вернер под понятием *главной* и *побочной* валентности. Силами, отвечающими главной валентности, он называет те силы, насыщение которых может измеряться единицей сродства водородного атома и поэтому может выражаться в *водородных единицах*.

Таким образом, вернеровская главная валентность соответствует обычной валентности, закономерности проявления которой находят наиболее яркое отражение в периодической системе Д. И. Менделеева.

Силами главной валентности связываются друг с другом отдельные атомы и радикалы, например, Cl, Br, I, NO_3, SO_4, K, Na, Ba, CH_3.

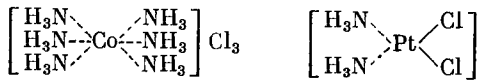
* См. А. Д. Троицкая.[7]

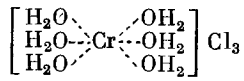
В результате проявления главной валентности образуются молекулы соединений первого порядка, строение которых может быть вполне удовлетворительно истолковано обычным учением о валентности без каких-либо дополнительных гипотез.

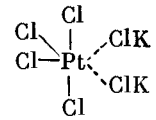
Силами, отвечающими побочной валентности, Вернер называет те проявления химического сродства, которые обусловливают взаимное сочетание отдельных, способных к самостоятельному существованию молекул. Силами побочной валентности присоединяются друг к другу молекулы аммиака и кислот или солей, молекулы воды и кислот или солей, молекулы разных солей и т. п.

В результате проявления сил побочной валентности образуются соединения высшего порядка, примером которых могут служить аммиакаты, кристаллогидраты и двойные соли *.

Силы главной и побочной валентности, согласно этим взглядам, исходят из определенных атомов. Так, образование соединения $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ обусловлено взаимным насыщением сил побочной валентности, которыми располагают атомы кобальта в $CoCl_3$ и атомы азота в NH_3, а образование соединения $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ связано с взаимным насыщением сил побочной валентности двукратно положительно заряженного атома платины и атомов азота аммиака. Соответственно образование кристаллогидрата $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ вызвано сочетанием Cr(III) с атомом кислорода воды, а образование хлороплатината калия — сочетанием платины из $PtCl_4$ с атомом хлора, входящим в состав хлорида калия. Обозначая главные валентности сплошными линиями, а побочные — пунктирными, придем к следующим формулам, отражающим строение приведенных соединений высшего порядка:



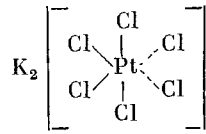




* Следует иметь в виду, что понятие *побочная валентность* отнюдь не означает, что образующиеся под влиянием ее проявления соединения высшего порядка менее устойчивы и менее характерны, чем соединения первого порядка. Очень часто имеет место обратное явление, т. е. соединения высшего порядка значительно прочнее некоторых соединений первого порядка. Это становится очевидным, если принять во внимание, что такие бесспорно первого порядка соединения как Au_2O_3, Ag_2O и даже CuO, разрушаются при сравнительно слабом воздействии внешних факторов, между тем как, например, аммиакаты четырехвалентной платины настолько прочны, что выдерживают длительное нагревание с концентрированной серной кислотой в условиях определения азота по Кьельдалю. Даже в этих условиях не удается добиться количественного отрыва NH_3 от платины, хотя связь эта по природе, является именно побочновалентной.

Рассмотрим подробнее обоснование этих формул строения; значение же квадратных скобок и их расположение были уже рассмотрены в главе I (стр. 27).

Хлороплатинат калия дан здесь без квадратных скобок. Если учесть и для него состояние в водном растворе, которое может быть установлено методами использования реакций двойного обмена и измерения молекулярной электропроводности, то формула примет вид:



Далее, если отвлечься от искусственных и находящихся в противоречии с данными опыта представлений Бломстранда — Иергенсена о цепеобразном сочетании молекул аммиака и кислотных остатков, то из экспериментальных данных прямо следует, что *все* молекулы аммиака в ионе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, *все* молекулы воды в ионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и *все* ионы хлора в $[PtCl_6]^{2-}$ непосредственно связаны с ионом соответствующего металла. Так как опыт, кроме того, показывает, что максимальное число молекул аммиака, которое за счет проявления побочной валентности может присоединиться к иону Co(III), не превышает шести, то имеется основание считать, что каждая молекула NH_3 соответствует насыщению единицы побочной валентности иона кобальта. Так как, кроме того, из изучения взаимных превращений соединений гекса-, пента- и тетраминового рядов мы уже знаем, что в комплексах один ион хлора замещает одну молекулу аммиака или воды, то мы вправе считать одновалентные кислотные остатки, молекулы аммиака или воды эквивалентными в смысле насыщения побочной валентности. Сказанное отнюдь не надо понимать в том смысле, что силы побочной валентности представляют собой отдельные, дискретные, направленные силы. Их истинная природа станет яснее в дальнейшем.

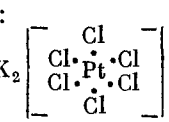
Во всяком случае приведенные формулы показывают, что главные валентности кобальта насыщены тремя ионами хлора, а за счет побочных валентностей присоединены шесть молекул аммиака. Точно так же обстоит дело и в случае гексагидрата хлорида хрома (III) с той разницей, что здесь силами побочной валентности связано шесть молекул воды.

Можно было бы усомниться в том, что насыщение побочной валентности металлов осуществляется при посредстве атома *азота* аммиака или атома *кислорода* воды. Вместо этого можно было бы сделать предположение, что связь осуществляется между атомами металла и *водорода* аммиака или воды. Однако даже совершенно независимо от современных воззрений, исключающих подобное предположение, это опровергается опытными данными относительно

возможности замены аммиака третичными аминами (например пиридином) или воды — иными кислородсодержащими компонентами. В хлороплатинате калия четыре главные валентности платины насыщены четырьмя ионами хлора, а две побочные — молекулами хлорида калия, связанными с платиной через атом хлора хлорида калия. Можно было бы предположить, что атомы хлора, отвечающие проявлению главной и побочной валентности, могут различаться по свойствам. Однако детальное изучение разнообразных реакций как хлороплатината калия, так и многих других солей подобного же типа ни разу не давало никаких указаний на такое различие. Это обстоятельство уже давно привело к убеждению, что свойства кислотных остатков, связанных главной и побочной валентностью, внутри комплекса выравниваются.

Наблюдается такое положение: если мы имеем, например, иодид ртути HgI_2 или хлорид платины $PtCl_4$ и будем пытаться заставить их взаимодействовать соответственно с иодом или хлором, то это не приводит к положительному результату. HgI_2 неспособна превратиться в HgI_4 за счет повышения главной валентности ртути по отношению к иоду. Точно так же платина при обычных условиях не склонна проявлять по отношению к хлору более высокой валентности чем 4. Однако и иодид ртути (II), и хлорид платины (IV) могут с чрезвычайной легкостью присоединить к себе за счет побочной валентности уже готовые молекулы KI или KCl, с образованием комплексных солей $K_2[HgI_4]$ или $K_2[PtCl_6]$. После проявления побочной валентности все ионы иода в $[HgI_4]^{2-}$ и все ионы хлора в $[PtCl_6]^{2-}$ оказываются совершенно одинаковыми в химическом отношении.

Более того, применение к изучению подобных солей рентгенографического анализа обнаружило также полнейшую геометрическую равноценность одинаковых кислотных остатков, связанных как главной, так и побочной валентностью. О некоторых отступлениях от полной геометрической равноценности координированных групп в связи с эффектом Яна-Теллера см. стр. 329. В 1939 г. А. А. Гринбергу [8] совместно с Ф. М. Филиновым удалось с помощью применения радиоактивных индикаторов прямым опытом доказать равноценность всех четырех атомов брома в ионе $[PtBr_4]^{2-}$ и всех шести атомов брома в ионе $[PtBr_6]^{2-}$. Тем самым было окончательно доказано, что кислотные остатки, связанные главной и побочной валентностью, вполне тождественны. Таким образом, можно считать оправданным способ написания формул комплексных солей, в котором не применяется изображение главных валентностей сплошными линиями, а побочных валентностей — пунктирными. Если заменить сплошные и пунктирные линии точками, то формула хлороплатината калия будет иметь вид:



В связи со всем сказанным нужно вкратце остановиться на соотношении между главной и побочной валентностью.

Вернер формально разграничил эти два вида валентности, но он никогда не считал, что между ними существует глубокая принципиальная разница. Наоборот, он считал, что при дальнейшем развитии учения о валентности это различие должно все в большей мере сглаживаться. В подтверждение существования внутренней взаимосвязи между главной и побочной валентностью он приводил ряд доводов.

Опыт показывает, что взаимное насыщение побочной валентности очень часто наблюдается между такими элементами, которые образуют устойчивые и характерные продукты за счет главной валентности. Так, соли щелочных или щелочноземельных металлов, дающих устойчивые и характерные окислы, весьма склонны к насыщению побочной валентности за счет образования соединений с кислородсодержащими компонентами, а именно с молекулами воды, этилового спирта, диэтилового эфира и т. д. Элементы же, дающие устойчивые и характерные сульфиды, склонны к образованию продуктов присоединения с серусодержащими молекулами, в частности с тиоэфирами и тиоспиртами.

Весьма часто насыщение побочного сродства отражается на прочности связи атомов, присоединенных за счет главного сродства. Так, $PbCl_4$ сам по себе очень неустойчив. Если, однако, $PbCl_4$ за счет проявления побочной валентности присоединит, например, две молекулы хлорида аммония, то образующаяся комплексная соль $(NH_4)_2[PbCl_6]$ уже гораздо более устойчива [9].

Подобного рода стабилизация неустойчивых соединений первого порядка за счет насыщения побочной валентности представляет собой очень широко распространенное явление. В качестве других примеров можно привести стабилизацию хлорида золота (III) при переходе в хлороаураты типа $K[AuCl_4]$, стабилизацию очень неустойчивых солей трехвалентного кобальта $CoCl_3$, $CoBr_3$, CoI_3 за счет присоединения аммиака, стабилизацию соединений двухвалентного серебра за счет комплексообразования с дипиридилом и др.

Во всех перечисленных случаях насыщение побочного сродства содействовало стабилизации неустойчивых форм соединений, вообще склонных к восстановлению. В то же время, хотя и гораздо реже, наблюдаются факты, когда насыщение побочной валентности влечет за собой стабилизацию более низкой ступени главной валентности, вызывает уменьшение тенденции к окислению.

Известно, например, что соединения закисного железа имеют тенденцию весьма легко окисляться, переходя в соединения окисного железа. Однако если заставить двухвалентное железо насытить побочную валентность за счет присоединения α,α'-дипиридила, причем получается соединение состава $[Fe(Dp)_3]X_2$, то это соединение окисляется с очень большим трудом. Наоборот, соответствующее

производное трехвалентного железа $[Fe(Dp)_3]X_3$ очень легко восстанавливается до двухвалентного состояния.

Суммируя сказанное, можно с несомненностью констатировать влияние насыщения побочной валентности на характер проявления главной валентности.

Точно так же существует группа фактов, свидетельствующих о влиянии характера насыщения главного сродства на прочность связей, обусловленных проявлением побочной валентности. Например, в соединениях типа аммиаката никеля $[Ni(NH_3)_6]X_2$ прочность связи аммиака, характеризуемая температурой разложения аммиаката, в очень сильной степени зависит от природы аниона соли. Это же положение относится и к ряду других комплексов.

В пользу отсутствия принципиального различия между природой сил, отвечающих главной и побочной валентности, весьма убедительно говорит и происходящее внутри комплекса выравнивание свойств кислотных остатков, связанных главной и побочной валентностью.

Из сказанного видно, что Вернер, сознавая внутреннюю близость существа главной и побочной валентности, все же избегал каких-либо вполне конкретных высказываний. Это представляется совершенно естественным, если учесть, что во времена возникновения координационной теории (1893 г.) еще не было никаких конкретных сведений о строении атома и о природе химического сродства. Современное положение вопроса будет освещено в главе о природе сил комплексообразования.

3. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Вернер представлял себе химическое сродство как силу, равномерно действующую по всем направлениям в пространстве, не делая в этом отношении различия между проявлениями главной и побочной валентности. Под действием этой силы каждый атом стремится равномерно окружить себя атомами или группами атомов, оказывающимися после этого в непосредственной связи с атомом, играющим роль центра притяжения. Это явление Вернер назвал *координацией*.

Соответственно, число атомов или групп атомов, непосредственно присоединенных к данному центральному атому, называется его *координационным числом*. При этом не существенно, присоединены ли соответствующие атомы или группы атомов силами главной или побочной валентности. Из высказанного очевидно, что способность к координации должна быть присуща атомам всех элементов.

Возникает вопрос о соотношении между способностью к координации и валентностью соответствующего элемента. Здесь надо прежде всего указать, что координирующим центром может быть нейтральный атом элемента (сравнительно редкий случай) или же атом элемента в определенном валентном состоянии, т. е. ион. Мы здесь же оговоримся, что, употребляя термин ион, мы отнюдь не имеем в виду, что этот ион вполне аналогичен свободному иону соответствующего элемента. Этот ион может быть в большей или меньшей мере поляризован, деформирован или вообще изменен. Все же, говоря об ионе, будем подразумевать атом в определенном состоянии окисления.

Совершенно естественно, что нейтральный атом элемента и его ионы, отвечающие разным валентным состояниям, теоретически должны обладать различной способностью к координации. Поэтому ясно, что нельзя говорить о координационном числе платины или кобальта вообще. Нужно говорить о координационном числе Pt(II), Pt(IV), Cu(I), Cu(II) и т. д. Сравнивая, далее, координационное число n-валентного атома элемента с цифрой его валентности, можно прийти к следующим выводам: если вокруг данного центрального иона координированы лишь одновалентные кислотные остатки, то координационное число, как правило, больше валентности. Это значит, что соответствующий центр притяжения может координировать вокруг себя большее число атомов или групп атомов, чем это соответствует цифре его главной валентности. Если же речь идет о координации многовалентных атомов типа O, S или N, то координационное число может быть и меньше валентности. Подобные соотношения характерны для анионов кислородных кислот типа $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$ и т. п.

Очевидно, что теоретически мыслимы также случаи, когда значение координационного числа совпадает с числом валентности. Такой случай реализован в природе на примере углерода. У углерода и координационное число и валентность равны четырем, и это совпадение сыграло существенную и притом отрицательную роль в развитии неорганической химии, так как оно затормозило необходимое разграничение понятий координации и валентности.

Следует также отметить, что координация является двусторонним процессом. Если, с одной стороны, мы говорим о том, что, например, трехвалентный ион кобальта координирует вокруг себя шесть молекул аммиака, то не следует упускать из виду, что, с другой, — при этом каждый атом азота в аммиаке дополняет свое координационное число до четырех за счет сочетания с металлом.

В наиболее изученных группах комплексных соединений роль координирующих центров чаще всего принадлежит положительно заряженным ионам металлов. Однако, учитывая только что сделанное замечание, следует помнить, что роль центра присоединения может выпадать также на долю отрицательно заряженных ионов, например, иона N^{3-} в аммонийных солях, иона O^{2-} в оксониевых соединениях (а также на долю целых групп атомов вроде иона CO_3^{2-} в кристаллической решетке карбонатов или иона NH_4^+ в решетке

аммонийных солей) или, наконец, на долю нейтральных атомов (карбонильные комплексы типа $Ni(CO)_4$ и т. п.).

Далее возникает вопрос, является ли координационное число характерной константой для каждого данного координирующего центра или же оно может меняться в зависимости от ряда факторов.

Ответ на этот вопрос сводится к тому, что в этом отношении с координационным числом дело обстоит примерно так же, как с валентностью. Действительно, известно, что есть элементы, характеризующиеся постоянной валентностью, и гораздо большее число элементов, которым свойственна переменная валентность. Кроме того, известно, что валентность, проявляемая данным элементом, зависит не только от его природы, но и от природы реагирующих с ним партнеров и от физических условий.

Все это в основном применимо и к координационному числу. Есть ионы, которые характеризуются практически постоянным координационным числом, например, трехвалентные ионы кобальта, хрома, родия, иридия, четырехвалентные ионы платины, иридия и некоторые другие. Для всех этих ионов характерно координационное число (к. ч.) 6, которое практически не зависит ни от природы координированных групп, ни от физических факторов.

Можно также назвать ряд координирующих центров, обладающих практически постоянным координационным числом, равным 4. Сюда относятся четырехвалентный углерод, его ближайшие соседи по периодической системе: трехвалентный бор, двухвалентный бериллий *, трехвалентный азот, а также двухвалентные платина и палладий и трехвалентное золото. Приведем формулы некоторых соединений, иллюстрирующие только что сказанное в отношении бора, бериллия и азота:

$$[Be(NH_3)_4]X_2;\ [(CH_3)_3BNH_3];\ NH_4X;$$
$$[BeEn_2]X_2;\ K[(CH_3)_3B(OH)];\ K_2[BeF_4];\ K[BF_4]$$

Соединения двухвалентных платины и палладия и трехвалентного золота будут подробнее рассмотрены ниже (стр. 204 и сл.).

Так же, как и платине, четырехвалентному палладию свойственно к. ч. 6.

Для большинства других ионов координационное число вообще является переменным, в зависимости от природы координированных групп, а также весьма часто и от природы ионов, соединенных с данным комплексным ионом.

В ряде случаев отмечена также зависимость координационного числа от температуры. Примерами ионов с переменным координационным числом могут служить двухвалентные ионы меди, никеля, цинка, одновалентный ион серебра и др. Двухвалентная медь может

* Известно несколько отдельных случаев, в которых бериллию, по-видимому, должно быть приписано к. ч. 6.

проявлять к. ч. 3, 4, 6, причем соединения с к. ч. 6 вообще малоустойчивы. Для Ni(II) и Zn(II) встречаются формы соединений, в которых эти ионы проявляют к. ч. 6, 4 и 3. Соединения с к. ч. 6 здесь более устойчивы, чем в случае меди.

Одновалентное серебро большей частью показывает к. ч. 2 или 3. Двухвалентное серебро, как правило, показывает к. ч. 4.

Приводим ряд соединений Cu(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Ag(II):

$$[CuEn_3]SO_4;\ [CuEn_3][PtCl_4];\ [CuEn_3](NO_3)_2\cdot 2H_2O;\ [CuPy_6](NO_3)_2;$$
$$[Cu(NH_3)_4](SCN)_2;\ [Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O;\ [CuPy_4](NO_3)_2;\ [CuEn_2][PtCl_4];$$
$$[Cu(H_2O)_4]SO_4\cdot H_2O;\ Me_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O;\ [Pt(NH_3)_4][CuCl_4];$$
$$[Li(H_2O)_3][CuCl_3];\ K_2[CuCl_4]\ \text{и т. д.}$$
$$[NiEn_3]SO_4;\ [NiEn_3][PtCl_4];\ [NiEn_3]Cl_2;\ [Ni(NH_3)_6]Br_2;\ [NiPn_3]X_2;$$
$$Me_4[Ni(SCN)_6];\ K_2Sr[Ni(NO_2)_6];\ Me_2[Ni(C_2O_4)_2];\ Me_2[Ni(CN)_4]$$
$$[ZnEn_3]SO_4;\ [ZnEn_3][PtCl_4];\ [Zn(NH_3)_4][PtCl_4];\ Me_2[Zn(C_2O_4)_2];$$
$$[PtEn_2][ZnCl_4];\ Me_2[Zn(CN)_4];\ Me[Zn(CN)_3]$$
$$[Ag(NH_3)_2]_2[PtCl_4];\ [AgEn]_2[PtCl_4];\ [Ag(NH_2C_6H_5)_4]NO_3;\ Ag(NH_3)_3X\ *;$$
$$AgPy_3X\ *;\ Me[AgCl_2];\ Me[Ag(NO_2)_2];\ Me[Ag(CN)_2];$$
$$[AgPy_4](NO_3)_2;\ [AgPy_4]S_2O_8;\ [AgPhn_2]X_2$$

Зависимость координационного числа от природы координированных групп сказывается прежде всего в том, что координационное число данного центрального иона в комплексах типа гидратов или аммиакатов, вообще говоря, оказывается выше, чем в комплексах типа двойных солей. Так, известны в довольно большом количестве аммиакаты, аминаты и гидраты Cu(II), Ni(II) и Zn(II), характеризующиеся шестерной координацией, однако соответствующие комплексы типа двойных солей описаны в очень ограниченном числе. Для многих подобных соединений наличие шестерной координации требует дальнейшего подтверждения.

Далее, зависимость координационного числа от природы координированных заместителей проявляется, например, в том, что $CuSO_4$ может образовать с этилендиамином довольно малоустойчивый комплекс $[CuEn_3]SO_4$, в котором медь показывает к. ч. 6, между тем как с аммиаком в тех же условиях медь обнаруживает к. ч. 4.

Однако медь может проявить к. ч. 6 и по отношению к NH_3, если заменить анион SO_4^{2-} более крупным и еще менее склонным к неионогенному сочетанию с металлом анионом α- или β-нафталинсульфоновой кислоты. В этом примере выступает также зависимость координационного числа от природы аниона аммиаката.

Мы здесь не будем подробно останавливаться на рассмотрении различных факторов, влияющих на величину координационного числа,

* Координационное число серебра в этих соединениях окончательно не установлено.

так как это гораздо удобнее сделать в главе о природе сил комплексообразования.

Интересно, что даже в тех случаях, когда координационное число — величина переменная, максимальное значение этого числа обычно не превышает 6, и оно является наиболее часто встречающимся координационным числом; наряду с ним очень часто встречается к. ч. 4, а затем 3 и 2.

Координационные числа пять и семь установлены с помощью рентгеноструктурного анализа для очень немногих случаев (см. например стр. 42). Мимолетное существование комплексов, в которых центральный атом проявляет к. ч. 5 или 7, допускается при объяснении механизма ряда реакций замещения в комплексных соединениях, центральный атом которых нормально характеризуется наличием к. ч. 6.

Координационное число выше шести, хотя и встречается, но редко. Так, к. ч. 8 установлено на примере комплексных цианидов молибдена и вольфрама, как это следует из состава и свойств соединений $Me_4[Mo(CN)_8]$ и $Me_4[W(CN)_8]$. То же самое относится к комплексным оксалатам Zr(IV) и U(IV) типа $Me_4[Э(C_2O_4)_4]$.

Кроме того, к. ч. 8, по-видимому, наблюдается в случае аммиакатов солей щелочноземельных металлов, а также свинца. Так, известны соединения $[Ca(NH_3)_8]X_2$, $[Sr(NH_3)_8]X_2$, $[Ba(NH_3)_8]X_2$, $[Pb(NH_3)_8]X_2$, а также аналогичные, гораздо более устойчивые комплексы солей щелочноземельных металлов с *о*-фенантролином, имеющие состав $[Me^{II}(o\text{-}Ph)_4]X_2$.

Последние соединения в отличие от аммиакатов могут быть выделены из водных растворов.

Действуя аммиаком при низкой температуре на нафталинсульфонаты Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Cu(II), Эфраиму [10] удалось в этих специальных условиях получить продукты, содержащие по восьми молекул NH_3 на один атом металла. Возможно, что также и тут мы имеем дело с к. ч. 8. Координационное число 10, по-видимому, имеет место в синтезированных в лаборатории проф. В. Якуба [11] соединениях состава $K_4[Mo(CN)_8R_2]$ (где R — H_2O, NH_3, N_2H_4), а также в аналогичных производных вольфрама.

Далее, есть несколько соединений, в которых можно с известной степенью вероятности предполагать наличие к. ч. 12. Речь в данном случае идет о соединении $K_9[Bi(SCN)_{12}]$ и о некоторых интерметаллических соединениях типа KHg_{12} или $NaZn_{12}$. Однако эти соединения нуждаются в дальнейшем исследовании.

Как уже было указано (стр. 12), понятие о координации оказалось исключительно важным для понимания строения кристаллов. В области кристаллов существуют те же закономерности координации, что и в области комплексных ионов. И здесь имеются элементы, характеризуемые постоянным координационным числом, и элементы, координационное число которых может меняться в зависимости

от химических и физических факторов. Так, Si(IV) во всех силикатах проявляет по отношению к кислороду к. ч. 4 независимо от того, относится ли данный силикат к типу ортосиликатов, метасиликатов или силикатов какого-либо другого состава. Такое постоянство координационного числа кремния по отношению к кислороду, однако, вовсе не означает, что 4 есть единственное, характерное для кремния, координационное число. Так, известно, что по отношению к фтору кремний проявляет к. ч. 6 (причины такого поведения кремния см. стр. 276 и сл.). Наоборот, алюминий в кристаллических решетках некоторых алюмосиликатов показывает в отношении кислорода к. ч. 4, а в других — к. ч. 6.

В общем, для кристаллов характерны те же координационные числа, что и для комплексных ионов, а именно 2, 3, 4, 6, 8, 12. Различие только в том, что в кристаллах к. ч. 8 и 12 встречаются значительно чаще, чем в комплексных ионах.

4. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ И ПОБОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ. ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

Как уже было указано, группы, координируемые около данного центрального атома, могут удерживаться за счет главной и побочной валентности. Если в комплексном ионе вокруг центрального атома координированы только нейтральные молекулы, как, например, в ионе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ или $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, то числовая величина проявляемой атомом побочной валентности совпадает со значением координационного числа. Тем самым координационное число показывает предельное число групп, могущих быть связанными побочной валентностью.

В этих случаях главная валентность центрального атома насыщается вне пределов комплексного иона за счет кислотных остатков, связанных со всем комплексом. Группы, не входящие в состав самого комплексного иона и лишь нейтрализующие его заряд, называют находящимися во *внешней* координационной сфере.

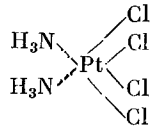
Внешняя координационная сфера противопоставляется *внутренней*, включающей центральный атом и непосредственно связанные с ним группы. Границы внутренней координационной сферы обозначают квадратными скобками.

Если же в составе комплексного иона наряду с нейтральными молекулами имеются еще одновалентные кислотные остатки, неионогенно связанные с металлом, то число групп, которые могут быть присоединены к центральному атому за счет побочной валентности, равно координационному числу без совокупной валентности внутрисферных кислотных остатков.

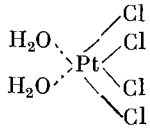
Практически важным является случай, когда в реакции комплексообразования вступают молекулы солей, по своей природе

являющихся неэлектролитами, т. е. солей, в которых все кислотные остатки неионогенно связаны с металлом.

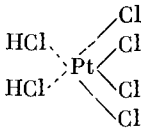
Во всех подобных случаях число молекул, могущих дополнительно присоединиться за счет побочной валентности, равно координационному числу центрального атома за вычетом величины его главной валентности. Так, $PtCl_4$, являющаяся неэлектролитом, может присоединить к себе только две какие-либо молекулы без изменения функции атомов хлора, неионогенно связанных с платиной. Присоединяя две молекулы аммиака, она дает соединение



присоединяя же две молекулы воды, образует соединение

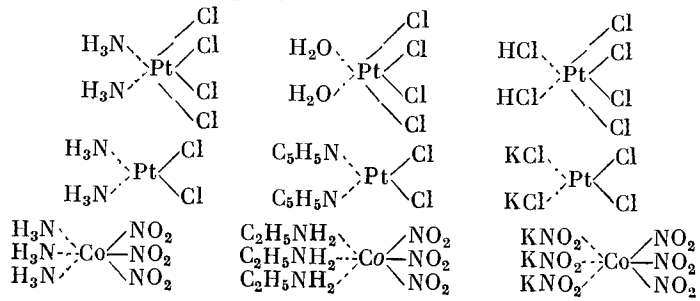


и, присоединяя две молекулы хлористого водорода, образует соединение



Во всех случаях происходит дополнение координационного числа Pt(IV) до шести, а все кислотные остатки будут в неионогенном сочетании с металлом. Точно так же $PtCl_2$, являясь неэлектролитом, может за счет побочной валентности платины дополнительно присоединить к себе две какие-либо нейтральные молекулы, потому что Pt(II) имеет к. ч. 4.

Нитрат кобальта $Co(NO_2)_3$, в котором все три группы NO_2^- также неионогенно связаны с металлом, может присоединить к себе еще три нейтральные молекулы. Получающиеся при всех только что упомянутых реакциях продукты



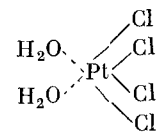
Вернер называет *продуктами присоединения*. Их характерной отличительной чертой является то, что проявление центральным атомом побочной валентности не влечет за собой изменения функции кислотных остатков, связанных с металлом. В продуктах присоединения центральные атомы еще не исчерпали полностью сил побочной валентности.

Продуктам присоединения противопоставляют так называемые *продукты внедрения*.

Как уже было указано, максимальное число групп, которое может быть присоединено центральным атомом, соответствует координационному числу. Поэтому представляется естественным, что продукты присоединения, вообще говоря, способны к дальнейшему взаимодействию с нейтральными молекулами. Однако этот процесс сопровождается уже оттеснением связанных с металлом кислотных остатков во внешнюю координационную сферу.

В качестве примеров продуктов внедрения можно привести ряд соединений, рассматривавшихся выше, а именно: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ и т. п. Соединение же $[Co(NH_3)_3X_3]$ является типичным примером продуктов присоединения.

Говоря *о неизменении функции кислотных остатков* при образовании продуктов присоединения, нужно лишь подчеркнуть, что эти кислотные остатки по-прежнему остаются в непосредственной связи с металлом, т. е. не переходят в состояние свободных ионов. В дальнейшем, однако, увидим, что степень их *неионности* несколько изменяется за счет взаимного влияния координированных групп. То обстоятельство, что кислотные остатки находятся в непосредственной связи с металлом, разумеется, вовсе еще не означает, что получающиеся продукты присоединения должны быть обязательно неэлектролитами. Характер продуктов присоединения в смысле способности к электролитической диссоциации и типа ионного распада определяется свойствами нейтральных молекул, присоединенных силами побочной валентности. Когда, например, $PtCl_4$, $PtCl_2$ или $Co(NO_2)_3$ присоединяют молекулы аммиака, то при этом, действительно, сохраняется неэлектролитная природа исходной соли. Но это происходит потому, что сам аммиак мало склонен к электролитической диссоциации согласно схеме: $NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$. Если же вместо аммиака присоединяются молекулы воды, то получающиеся продукты имеют характер ясно выраженных кислот, так как вода способна к значительно большей диссоциации, чем аммиак, причем степень ее диссоциации еще увеличивается вследствие взаимодействия с центральным ионом комплекса. Поэтому продукт присоединения состава



(принимая во внимание характер распада на ионы в водном растворе) должен быть представлен координационной формулой $[PtCl_4(OH)_2]H_2$.

Продукт присоединения HCl к $PtCl_4$ также должен быть изображен координационной формулой $[PtCl_6]H_2$.

В некоторых своих работах Вернер допускал, что даже после проявления центральным атомом числа единиц побочного сродства, отвечающих координационному числу, в распоряжении центрального атома может остаться неиспользованное побочное сродство, за счет которого может происходить дополнительное притяжение тех или иных слабо удерживающихся частиц, например молекул воды. В настоящее время этот взгляд может считаться теоретически оправданным, ибо комплексный ион также всегда обладает некоторым электрическим полем, хотя и гораздо более слабым, чем центральный ион.

Бо́льшая слабость поля комплексного иона обусловлена его бо́льшим радиусом и слабыми поляризационными свойствами.

5. КООРДИНАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Под координационной емкостью подразумевается то число координационных мест около центрального атома, которое может занимать данный координированный заместитель. Мы уже знаем, что одновалентные кислотные остатки занимают одно координационное место и что такие нейтральные молекулы, как NH_3, C_5H_5N, $C_2H_5NH_2$, H_2O, C_2H_5OH и другие, эквивалентны им в этом отношении. Эквивалентность нейтральных молекул типа аммиака или воды и одновалентных кислотных остатков с очевидностью вытекает из превращений комплексных соединений кобальта и других металлов (см. главу I). Однако нами было уже указано (стр. 44), что существуют группы атомов, ведущие себя иначе. Так, молекула этилендиамина по своей способности к координации и к насыщению сил побочного сродства центральных атомов эквивалентна двум молекулам аммиака или двум одновалентным кислотным остаткам.

Попытаемся установить в общем виде связь между природой групп, способных к координации, и их координационной емкостью. Прежде всего отметим, что координационная емкость, равная единице, характеризует не только одновалентные кислотные остатки, но также все вообще атомы или состоящие из одного атома ионы независимо от их главной валентности. Так, координационную емкость, равную единице, обнаруживают атомы кислорода, серы, азота и т. п. Это вытекает, например, из рассмотрения состава комплексных ионов, одновременно заключающих координированные одно- и многовалентные атомы; так, ванадию (как трех-, так и пятивалентному) соответствует к. ч. 6. Однако он дает соединения типа $Me[VOF_5]$ и $(NH_4)_3[VO_2F_4]$. В первом соединении пять координационных мест около ванадия заняты фтором, а шестое кислородом, который по координационной емкости эквивалентен фтору, несмотря на различие главной валентности. Во втором соединении из тех же шести координационных мест четыре заняты фтором, а два кислородом. Если бы атом кислорода был способен занимать два координационных места, то предельный тип комплексного радикала, одновременно заключающего фтор и кислород, должен был бы отвечать составу $Me[VOF_4]$.

Различие между фтором и кислородом сказывается не на координационной емкости, но лишь на валентности (заряде) комплексного иона.

Трехвалентный азот тоже занимает только одно координационное место, что явствует из состава так называемой нитрилопентахлоросмиамовой кислоты $H_2[Os_N^{Cl_5}]$ и ее солей — нитрилопентахлоросмиаматов общей формулы $Me_2[Os_N^{Cl_5}]$. Осмий в этих соединениях шестивалентен, и ему присуще к. ч. 6. Трехвалентный атом азота оказывается в смысле координационной емкости эквивалентен одновалентным замещающим группам. Таким образом, многовалентные атомы обычно показывают координационную емкость, равную единице.

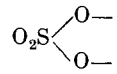
Однако если посмотреть, как ведут себя в этом отношении многовалентные радикалы, состоящие не из одного, а из нескольких атомов, то можно увидеть нечто другое. Оказывается, что такие радикалы, как SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, могут занимать два координационных места подобно уже упоминавшейся молекуле этилендиамина.

В разделе, посвященном рассмотрению свойств соединений диацидотетраминового типа, мы действительно уже удостоверились в реальном существовании солей $[Co(NH_3)_4CO_3]X$, в которых группа CO_3 занимает два координационных места. Наряду с этим мы уже встречались с солями сульфатопентамминового ряда $[Co(NH_3)_5SO_4]X$, в которых двухвалентная группа занимает только одно координационное место. Точно так же известны соединения двухвалентной платины, в которых молекула гидразина $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$, содержащая подобно молекуле этилендиамина две амидогруппы, тем не менее занимает, в противоположность этилендиамину, только одно координационное место (стр. 105).

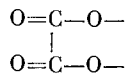
Различие в поведении многовалентных радикалов, состоящих только из одного или же из нескольких атомов, обусловлено тем, что эти последние связываются с центральным атомом при помощи двух атомов.

Так, остаток серной кислоты, радикал SO_4^{2-}, связывается с центральным атомом посредством сил сродства, исходящих из двух пространственно разделенных кислородных атомов.

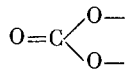
Это станет наглядным при структурном изображении остатка SO_4^{2-}:



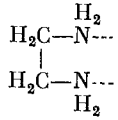
Остаток щавелевой кислоты



также прикрепляется к центральному атому в двух точках. То же самое относится к остатку угольной кислоты



а также к молекуле этилендиамина



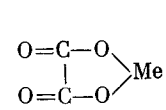
Соответствующие группы будут занимать два координационных места, если они будут прикреплены к центральному атому в двух точках. Если же прикрепление будет осуществлено за счет только одного атома кислорода групп SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ и других или за счет только одного атома азота этилендиамина, то эффективная координационная емкость соответствующих групп будет равна единице.

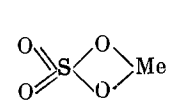
Как будет вести себя в каждом отдельном случае тот или иной заместитель, вообще способный занимать два координационных места, зависит от специфических условий строения и прочности внутренней координационной сферы, в которую они вводятся. Если возможно занять два места, они займут два; если же это невозможно (по пространственным соображениям или вследствие наличия более прочно сидящего заместителя), то они займут только одно место, а вторая валентность группы будет насыщаться в пределах внешней сферы. Так, при действии щавелевой кислоты на соль $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3$ получается кислый оксалат $[Co(NH_3)_5C_2O_4]_2C_2O_4 \cdot 4H_2C_2O_4$, который под действием аммиака в водном растворе переходит в нормальный оксалат $[Co(NH_3)_5C_2O_4]_2C_2O_4$. Аммиак в этих условиях не замещается группой $C_2O_4^{2-}$ и таким образом она может занять только одно из имеющихся координационных мест, при этом образуется соль оксалатопентамминового ряда.

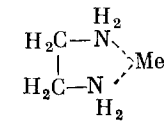
Наоборот, при действии щавелевой кислоты на $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ или же на соли диаквотетрамминового ряда имеются налицо условия, при которых группа $C_2O_4^{2-}$ может нацело использовать потенциально присущую ей способность занимать два координационных места.

При рассмотрении пространственного строения комплексных соединений станут более очевидными условия, при которых группы SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, En и другие оказываются координационно двухвалентными.

Однако далеко не все многовалентные группы, состоящие из нескольких атомов, способны проявлять координационную емкость, равную двум. Для некоторых из них характерна координационная емкость, равная единице, реализуемая даже в тех случаях, когда по пространственным и иным соображениям соответствующий заместитель мог бы, казалось, занять два координационных места. Для понимания имеющих тут место соотношений нужно вспомнить условия устойчивости циклически построенных органических соединений. Когда многовалентные кислотные остатки или молекулы типа этилендиамина присоединяются к центральному атому, то образуются циклы, строение которых видно на следующих примерах:



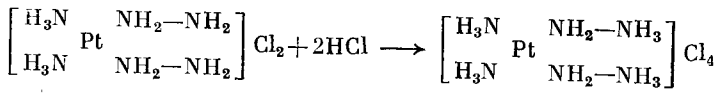




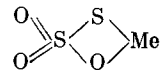
При сочетании остатка щавелевой кислоты с металлом или этилендиамина с металлом замыкаются пятичленные циклы, при сочетании SO_4^{2-} с металлом — четырехчленный цикл.

Между тем из органической химии известно, что наиболее устойчивыми, заключающими наименьшее количество свободной энергии, являются именно пяти- и шестичленные циклы. Четырехчленные циклы уже менее устойчивы, а трехчленные — очень неустойчивы. Эти соотношения полностью применимы и к комплексным соединениям. Правильность эта была в 1906 г. отмечена Л. А. Чугаевым. В соответствии со сказанным у образующей пятичленный цикл группы $C_2O_4^{2-}$ склонность к комплексообразованию выражена сильнее, чем у группы SO_4^{2-} или CO_3^{2-} (четырехчленный цикл). То обстоятельство, что гидразин $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$ обычно занимает одно координационное место, находит себе объяснение в малой тенденции к замыканию трехчленного цикла. Естественно, что когда гидразин, будучи в комплексе, занимает одно координационное место, побочное сродство второй группы NH_2 остается неистраченным и может проявляться, например, в форме взаимодействия с кислотами. Так, Л. А. Чугаевым и М. С. Сканави-Григорьевой [12] было показано, что содержащие гидразин соединения двухвалентной платины состава

$[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]X_2$ способны присоединить еще две молекулы HCl в соответствии с уравнением:



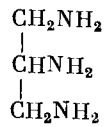
Заслуживает внимания поведение некоторых заместителей, образующих несимметричные по составу циклы. Так, группа $S_2O_3^{2-}$ теоретически способна образовать с металлом четырехчленный цикл типа:



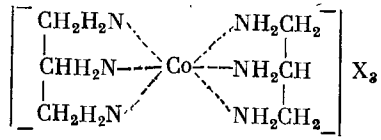
В некоторых благоприятных условиях это так и происходит. Однако чаще группа $S_2O_3^{2-}$ занимает одно координационное место, вследствие того, что тенденция серы к комплексообразованию с рядом тяжелых металлов гораздо сильнее, чем у кислорода; поэтому первичнообразующийся цикл приведенного выше типа размыкается под действием второй группы $S_2O_3^{2-}$, вступающей в сочетание с металлом через серу.

В последнее время были получены данные, указывающие на то, что координационную емкость два могут проявлять также ионы CH_3COO^-, сочетающиеся с центральным ионом за счет замещения карбоксильного водорода, а также посредством карбонильного кислорода с образованием четырехчленного цикла. Примером подобных комплексов может служить ион $[UO_2(OOCCH_3)_3]^-$, в котором три иона CH_3COO^- координированы около иона уранила.

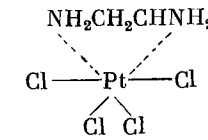
Известно также некоторое число групп, способных проявлять координационную емкость, равную трем. Таким свойством обладает, например, триаминопропан:



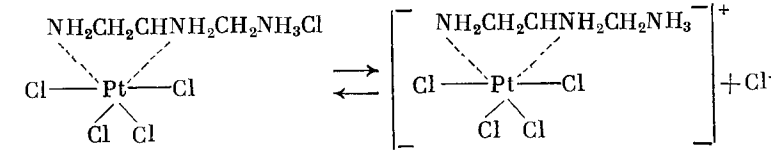
Удалось приготовить производящиеся от кобальта и родия комплексы типа



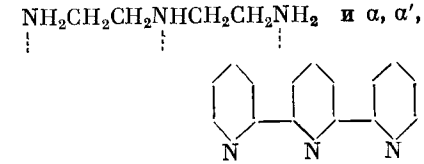
а также некоторые соединения, в которых триаминопропан занимает два координационных места, а сродство третьей NH_2-группы насыщается за счет присоединения молекулы кислоты. Так, получено производное четырехвалентной платины, имеющее строение



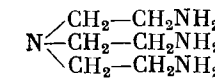
В водном растворе это соединение первично диссоциирует по схеме:



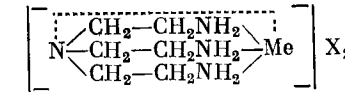
Другими примерами лигандов с координационной емкостью, равной трем, могут служить диэтилентриамин



Была показана также возможность существования групп, принципиально способных занимать четыре координационных места. Такими группами являются триаминотриэтиламин



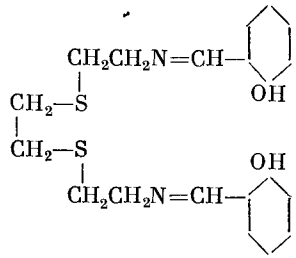
и его ближайший аналог — триаминотрипропиламин. Соединениями, в которых эти группы действительно проявляют координационную емкость, равную четырем, являются производные Pt(II) и Ni(II), имеющие строение типа



В этих соединениях три побочные валентности металла насыщены группами NH_2, а четвертая атомом азота.

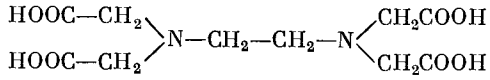
Кроме упомянутых триаминотриэтиламина и триаминотрипропиламина, координационную емкость четыре может проявлять триэтилентетрамин $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, производные которого были синтезированы[13] Ионассеном и Басоло. Наконец, известны лиганды, могущие проявлять координационную емкость, равную пяти и шести. Примером синтезированного Дуайером

и Лайонсом [14] заместителя (лиганда) с координационной емкостью 6 является:

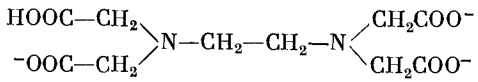


Это соединение (1,8-*бис*-салицилиденамино-3,6-дитиооктан) может одновременно занимать все шесть вершин октаэдра. Центральный атом связывается с группами OH главной валентностью (замещение атомов водорода), а с двумя атомами серы и азота — побочной валентностью. Получены производные цинка, меди, никеля, железа и кобальта.

Другим примером лиганда, способного занимать шесть координационных мест, может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



Четырехзарядный анион этой кислоты может занять шесть координационных мест за счет координации четырех карбоксильных кислородов и двух атомов азота. При отщеплении трех протонов от молекулы этилендиаминтетрауксусной кислоты ион



может играть роль лиганда с координационной емкостью пять.

На примере триаминопропана уже было упомянуто, что заместители с высокими значениями координационной емкости не всегда используют ее в пределах одной координационной сферы. Неиспользованные группы сохраняют способность к сочетанию с протонами или другими атомами-комплексообразователями. В последнем случае могут образовываться многоядерные комплексы.

В качестве примера подобного двуядерного комплекса можно привести синтезированный Ионассеном с сотрудниками комплекс $[Ni_2Trien_3]X_4$. В комплексном ионе каждая молекула триэтилентетрамина занимает четыре места около каждого из ионов никеля. Третья молекула триэтилентетрамина, занимая по два координационных места около каждого из ионов никеля, соединяет оба центральных иона между собой.

6. СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ КОМПЛЕКСА И ФУНКЦИЕЙ КИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ

Уже известно, какую крупную роль в истории развития теорий комплексных соединений играл вопрос об объяснении ионогенной или неионогенной связи кислотных остатков в связи с составом комплекса. Посмотрим теперь, как этот вопрос трактуется в координационной теории.

Согласно Вернеру, координационные места около данного центрального атома не могут оставаться незамещенными. С другой стороны, Вернер воспринял основную идею цепной теории, что непосредственная связь кислотного остатка с металлом является причиной ее неионогенного характера. Поэтому удаление одной молекулы аммиака из $[Co(NH_3)_6]X_3$, в котором первоначально все кислотные остатки находятся во внешней координационной сфере, неизбежно должно повлечь за собой замещение пустого координационного места путем вступления во внутреннюю сферу одного одновалентного кислотного остатка. Последний будет насыщать одну единицу главной валентности кобальта, и тем самым валентность результирующего комплексного иона $[Co(NH_3)_5X]$ станет равной +2. Совершенно таким же образом осуществляется дальнейший переход к соединениям диацидотетраминового $[Co(NH_3)_4X_2]X$ и триацидотриаминового типа $[Co(NH_3)_3X_3]$. Последнее соединение уже является типичным продуктом присоединения, относящимся к категории неэлектролитов; все содержащиеся в нем кислотные остатки связаны с кобальтом неионогенным образом. Возникает вопрос, что получится, если мы из этого последнего соединения удалим еще одну молекулу аммиака. Соединение не содержит никаких ионогенно связанных кислотных остатков, которые могли бы стать на место удаляющейся молекулы NH_3. Между тем координационное место пустым оставаться не может. Очевидно, что на место удаляющейся молекулы аммиака должна вступить какая-то другая группа, первоначально не входившая в состав данного комплекса.

Опыт подтверждает это предположение, логически вытекающее из всего сказанного выше. Если, например, в особых условиях действовать на соединение $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ нитритом калия, то на место удаляющейся молекулы аммиака становится группа NO_2^- и получается соединение состава $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

Взаимодействие $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ с KNO_2 в данном случае протекает согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3] + KNO_2 \longrightarrow K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4] + NH_3$$

Заряд исходного комплекса был равен нулю. Произошла замена нейтральной составной части комплекса группой NO_2^-. В связи с этим молекула неэлектролита превращается в отрицательный одновалентный анион $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$.

Для нейтрализации заряда этот комплекс должен во внешней сфере присоединить еще одновалентный положительный ион. Если мы далее представим себе удаление из $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ еще одной молекулы NH_3 под действием KNO_2, то соответственно перейдем к соединению $K_2[CoNH_3(NO_2)_5]$ *. И, наконец, от соединения $K_2[CoNH_3(NO_2)_5]$ путем замещения последней молекулы NH_3 нитритом калия можем перейти к соединению $K_3[Co(NO_2)_6]$, т. е. к соединению, относящемуся к категории комплексов типа двойных солей и хорошо известному химикам-аналитикам (реакция на калий). Таким образом, в результате процесса последовательного замещения нейтральных молекул кислотными остатками мы осуществили переход от типичного аммиаката $[Co(NH_3)_6]X_3$ к типичной двойной соли $Me_3[CoX_6]$. Заряд комплексного иона при этом изменился от +3 до —3, пройдя через нуль. Подобные соотношения (между составом комплексного иона и характером ионного распада комплекса) весьма наглядно изображаются на специальной диаграмме, впервые предложенной Вернером и Миолати. По оси ординат отложена величина молекулярной электропроводности, а по оси абсцисс — число ионов, на которые распадается молекула комплексного соединения.

Приводим диаграммы (рис. 7) для соединений Co(III), Pt(IV) (к. ч. 6) и Pt(II) (к. ч. 4). Эти переходные ряды, наглядно уясняющие зависимость между характером ионного распада комплекса и его составом, в то же время имеют еще и тот смысл, что они совершенно ясно показывают родство и генетическую связь важнейших больших групп комплексных соединений, а именно аммиакатов, двойных солей и кристаллогидратов (аквосолей). На диаграммах показан переход от аммиакатов к двойным солям. Однако нужно учесть, что существуют также переходные ряды от аммиакатов к аквосолям и от аквосолей к двойным солям. Соответствующие факты уже известны из главы I. Так, известно, что наряду с катионом $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ существуют катионы $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$, входящие в состав солей $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$.

Для ряда элементов, в частности для цинка, никеля, хрома и меди, известны почти полные переходные ряды от соединений, содержащих шесть молекул аммиака или амина, связанных с центральным атомом, к соединениям, содержащим шесть молекул воды, т. е. от соединений с комплексным катионом $[Me(NH_3)_6]$ или $[MeEn_3]$ к соединениям с комплексным катионом $[Me(H_2O)_6]$.

Так, для производных меди известен ряд:

$$[CuEn_3](O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)_2,\quad [CuEn(H_2O)_4](O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)_2,$$
$$[CuEn_2(H_2O)_2](O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)_2,\quad [Cu(H_2O)_6](O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)_2$$

где $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O$ — остаток α- или β-нафталинсульфоновой кислоты.

* Это соединение еще не выделено.

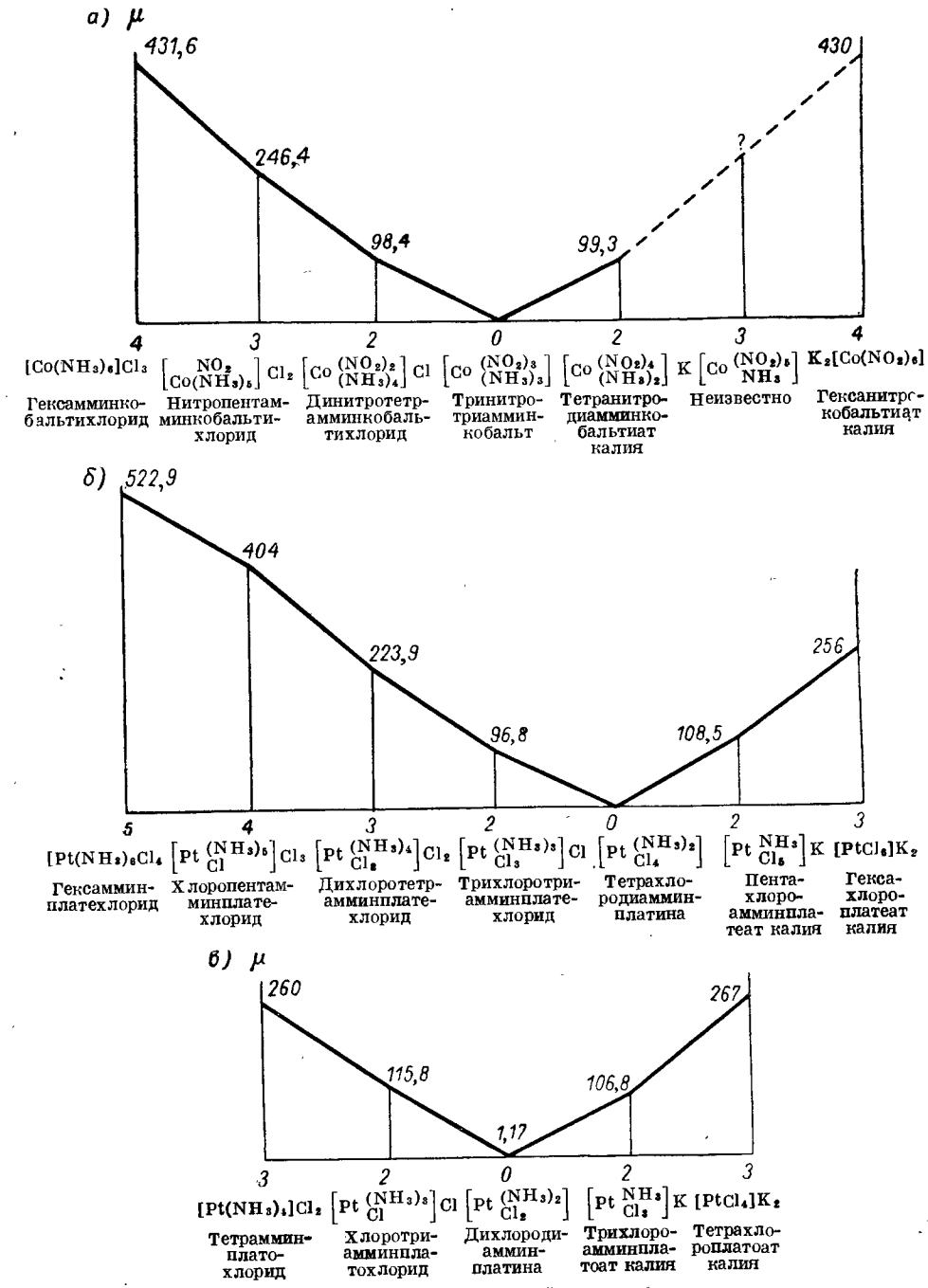


Рис. 7. Диаграммы молекулярной электропроводности:
а — ряд Co (III); *б* — ряд Pt (IV); *в* — ряд Pt (II).

Таким образом, все важнейшие группы комплексных соединений генетически связаны между собой посредством переходных рядов. Это обстоятельство отчетливо иллюстрирует значение координационной теории для систематики неорганических соединений.

В связи со всем сказанным можно сформулировать практически важное правило, определяющее величину заряда (валентность) комплексных ионов. *Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей.*

На основании этого правила, зная состав комплексного иона и заряд центрального иона, всегда можно без затруднений определить заряд комплексного иона. Наоборот, зная заряд комплексного иона и заряды координированных групп, можно с легкостью найти заряд центрального иона.

Приведем несколько примеров применения этого правила. Положим, что требуется определить заряд иона $[Cr(NH_3)_4PO_4]$, зная, что хром в этом соединении трехвалентен. Учитывая, что молекулы аммиака не заряжены, легко найдем, что заряд комплексного иона $E = +3-3 = 0$, т. е., что данное соединение должно быть неэлектролитом.

Заряд комплексного иона $[Pt^{IV}En(NH_3)_3NO_2]$ соответственно равен $+3(+4-1)$. Зная, что группа CN^- отрицательно одновалентна и что при диссоциации желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ получается анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$, сразу же можно найти, что железо в этом соединении имеет заряд $+2$.

В рассмотренных нами классических переходных рядах Вернера — Миолати изменение заряда комплексного иона связано с взаимными замещениями в составе комплекса нейтральных молекул и кислотных остатков.

Однако в свете ряда работ А. А. Гринберга и его сотрудников можно представлять себе процессы изменения заряда комплексных ионов и с более широкой точки зрения.

Можно не противопоставлять друг другу понятия нейтральной молекулы и кислотного остатка, но лишь учитывать, что так называемые нейтральные молекулы, вообще говоря, склонны к диссоциации с отщеплением положительных ионов за счет их отталкивания центральным ионом комплекса. Эта точка зрения применима ко всем случаям, когда роль нейтральных молекул играют соединения, которые могут быть отнесены к категории хотя бы очень слабых кислот или солей: обозначая протонсодержащие нейтральные молекулы символом RH, а соли символом RMe, можно говорить о том, что вообще соединения типа Z···RH находятся в равновесии с соединениями Z—R за счет диссоциации координированной молекулы RH, а соединения типа Z···RMe находятся в равновесии с продуктами Z—R вследствие отщепления ионов Me.

Соответствующие равновесия выразятся следующими уравнениями:

$$Z \ldots RH \rightleftarrows Z{-}R^- + H^+$$

$$Z \ldots RMe \rightleftarrows Z{-}R^- + Me^+$$

где Z — центральный ион.

В большинстве случаев эти равновесия практически нацело смещены в одном из направлений. С этой точки зрения, понятно, что заряд комплексного иона может меняться не только под влиянием взаимной замены кислотных остатков и нейтральных молекул, но и под влиянием изменения степени диссоциации координированных групп.

Когда к центральному иону присоединены только недиссоциированные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду центрального иона. Так, заряд $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равен заряду Co^{3+}, заряд $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ равен заряду Pt^{2+} и т. д. Точно так же заряд $[Co^{III}(NO_2K)_6]$ должен быть равен $+3$, а заряд $[Pt^{II}(ClK)_4]$ должен быть равен $+2$. То обстоятельство, что заряд $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ действительно равен заряду центрального иона, обусловлено тем, что степень диссоциации NH_3 в поле иона Co^{3+} очень мала и диссоциация происходит лишь в ничтожно малой степени. Что же касается ионов типа $[Co^{III}(NO_2K)_6]$ или $[Pt^{II}(ClK)_4]$, то вследствие очень сильной склонности к диссоциации входящих в их состав нейтральных молекул ионы K^+ переходят во внешнюю сферу, и тем самым заряд комплексного иона изменяется.

В случае гипотетического соединения $[Co(NO_2K)_6]X_3$ происходит процесс, выражаемый уравнением:

$$[Co(NO_2K)_6]\,X_3 \longrightarrow 6K^+ + 3X^- + [Co(NO_2)_6]^{3-}$$

Для гипотетического же соединения $[Pt(ClK)_4]X_2$ соответственно имеем:

$$[Pt(ClK)_4]\,X_2 \longrightarrow 2X^- + 4K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

Так как соли типа KNO_2 или KCl являются сильными электролитами, обратный процесс присоединения иона K^+ к комплексно связанным кислотным остаткам практически не происходит. Если же внутри комплекса находятся остатки слабых кислот, то по отношению к протонам соответствующие реакции могут иметь характер истинных равновесий, которые могут смещаться в ту или другую сторону (ср. гл. IX).

7. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Предложенная Вернером номенклатура комплексных соединений строится следующим образом. Когда имеется какое-нибудь комплексное соединение, содержащее комплексный катион, то название его

составляют так, что в первую очередь называют неионогенно связанные кислотные остатки, причем названия их оканчиваются на «о». Если во внутренней сфере имеется хлор, говорят о хлоросолях, если бром — о бромосолях; в случае нитрогруппы (NO_2) говорят о нитросолях, в случае роданогруппы — о роданосолях и т. п. Если число таких кислотных остатков больше одного, то перед словом «хлоро», «бромо», «родано» добавляют еще соответствующее греческое числительное: ди, три, тетра, пента, гекса, окто и т. п.

После названия неионогенно связанных кислотных остатков идут названия входящих в состав комплекса нейтральных молекул, причем такие нейтральные молекулы, как метиламин, этиламин, гидразин, этилендиамин, пиридин, сохраняют свое обычное название, а аммиак обозначают термином *аммин* (комплексно связанный аммиак). Комплексно связанную воду обозначают термином *акво*. Если нейтральных составных частей несколько, то перед названием опять-таки прибавляют соответствующее греческое числительное.

После нейтральных молекул следует наименование центрального атома и, наконец, в последнюю очередь название ионогенно связанных кислотных остатков, находящихся во внешней сфере. Наименование центрального атома составляют из его латинского названия, причем в зависимости от валентности добавляют соответствующее окончание. Одновалентные центральные атомы характеризуются окончанием *а*, двухвалентные — *о*, трехвалентные — *и*, четырехвалентные — *е*, пятивалентные — *ан*, шестивалентные — *он*, семивалентные — *ин*, восьмивалентные — *ен*.

Для примера составим названия некоторых соединений. Возьмем для начала хорошо знакомую нам лутеосоль $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Ее рациональное название будет *гексаммин-кобальтихлорид*. Рациональное название пурпуреосоли $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ — *хлоропентамминкобальтисульфат*. Возьмем теперь несколько более сложный по составу комплекс, например $[CoEn(NH_3)_2H_2ONO_2]Br$. Его название *нитроэтилендиаминдиамминаквокобальтибромид*.

Теперь перейдем к номенклатуре комплексных анионов. Названия анионов тоже начинаются с упоминания неионогенных кислотных остатков, затем следуют названия нейтральных молекул (если таковые входят в состав аниона), далее идет название металла с соответствующим окончанием, характеризующим его валентность, к которому добавляют слог *ат*, и, наконец, в родительном падеже ставится название катиона, связанного с данным комплексным анионом. Рассмотрим для пояснения несколько примеров. Так, соединение $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ должно быть рационально названо *тетранитродиамминкобальтиат* калия; $K[Ag(CN)_2]$ — *дицианоаргентаат калия*; $K_2[PtCl_6]$ *гексахлороплатеат калия* (в практике обычно называют хлороплатинатом калия). Желтую кровяную соль $K_4[Fe(CN)_6]$ рационально называют *гексацианоферроат калия*, а красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$ — *гексацианоферриат калия*. Следует отметить, что при составлении названий анионов мы допускаем небольшое отступление от предложений Вернера с целью сделать эти названия менее тяжеловесными и более согласными с русским языком. Так, по Вернеру, нужно было бы говорить калий-гексацианоферриат, калий-дицианоаргентаат. Ясно, что эти названия менее приспособлены для русской транскрипции, нежели предлагаемые нами.

К сказанному надо добавить, что названия несколько упрощаются, когда речь идет о наименовании соединений, являющихся неэлектролитами. Если нужно дать название такому соединению, как $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ или $[Pt(NH_3)_2Br_4]$, то уже самый факт отсутствия способности проводить электрический ток устраняет необходимость специально подчеркивать в названии валентность центрального атома. Поэтому соединения указанного типа называются: *тринитротриамминкобальт*, *тетрабромодиамминплатина* и т. п.

Таким образом, с помощью рассмотренной номенклатуры можно составить рациональное название для любого комплексного соединения. Однако они являются весьма громоздкими и иногда неудобны для произношения. Это объясняет, почему химики, которым приходится иметь дело с этими соединениями, часто предпочитают пользоваться такими названиями, как лутеосоль, пурпуреосоль, хлороплатинат, соль Пейроне и т. п.; названия эти, хотя и не рациональные, но зато они коротки и удобны в произношении. Такое положение с номенклатурой комплексов напоминает положение с номенклатурой органических соединений. Как известно, существует женевская номенклатура, согласно которой органическим соединениям даются рациональные обозначения. Так, этиловый спирт по женевской номенклатуре должен называться этанолом. Однако название это не вытеснило из употребления привычный термин *спирт*. То же наблюдается и по отношению к комплексным соединениям.

Вернеровская номенклатура позволяет отобразить состав комплексного соединения, но не отражает геометрического расположения координированных групп. Поэтому целесообразно воспользоваться предложенным И. И. Черняевым[15] способом написания координационных формул, как новым номенклатурным принципом. С небольшими изменениями, на необходимость которых указал Е. А. Максимюк, этот принцип сводится к обозначению заместителей, находящихся на концах координатных осей октаэдра. При составлении названия соединения указываются заместители, находящиеся на концах одной и той же оси (в *транс*-положении друг к другу). Последовательность, в которой указываются отдельные координаты, не имеет существенного значения. При рассмотрении квадрата применяется тот же прием, причем положение упрощается из-за отсутствия вертикальной координаты. Если комплексный ион содержит один симметричный циклический заместитель, то сначала называется циклообразующий заместитель, затем два ему

противоположных и, наконец, заместители по вертикальной координате.

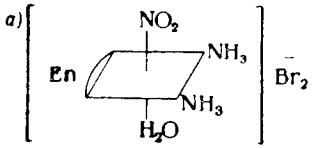
Случай несимметричного циклообразующего заместителя настоящей номенклатурой не предусмотрен и требует дополнительного рассмотрения.

По И. И. Черняеву, в квадратных скобках пишутся заместители в указанном порядке, затем центральный атом и, наконец, за скобками, ионы внешней сферы.

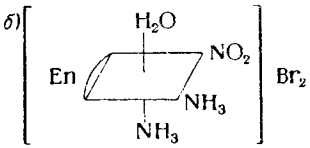
Указанный прием позволяет усовершенствовать вышеприведенную номенклатуру, причем предложенные Вернером окончания, характеризующие валентность центрального атома, следует сохранить, как и обозначения для комплексных анионов.

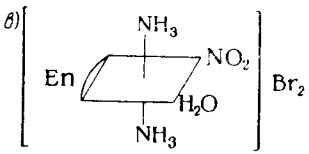
Для однородных по составу комплексов, например для лутеосоли, вернеровская номенклатура может быть оставлена без изменений. Однако для приведенного выше, более сложного по составу комплекса $[CoEn(NH_3)_2H_2ONO_2]Br_2$ целесообразно воспользоваться вновь предлагаемой номенклатурой.

Название этого соединения, по И. И. Черняеву, будет строиться по-разному, в зависимости от относительного расположения заместителей. Так, если мы хотим назвать изомер, отвечающий конфигурации, изображенной на схеме (а),



то, следуя указанным выше правилам, назовем его *этилендиаминамминамминаквонитрокобальтибромид*. Если же речь идет о названии изомеров, изображенных на схемах (б) и (в), то они соответственно будут *этилендиаминнитроамминамминаквокобальтибромид*





(б) и *этилендиаминнитроаквоамминамминкобальтибромид* (в). Подобная номенклатура позволяет давать рациональные названия для построенных по схеме октаэдра и квадрата комплексных ионов любого состава и конфигурации.

В 1960 г. Международное объединение по чистой и прикладной химии опубликовало новую номенклатуру по координационной химии [16]. Основное отличие этой номенклатуры от вернеровской состоит в том, что характерные окончания названия элементов, обозначающие валентность, заменены в соответствии с предложением

Штока [17] римскими цифрами в скобках. В качестве примера можно привести названия $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K[Ag(CN)_2]$. Названия этих солей по Вернеру приведены на стр. 14. По новой номенклатуре они звучат так: *гексацианоферрат*(II) *калия*, *гексацианоферрат*(III) *калия*, *дицианоаргентат*(I) *калия*.

Если в состав комплексного иона входит несколько анионов, то при их обозначении следует соблюдать такую последовательность:

1. H^-.
2. O^{2-}, OH^-.
3. Простые анионы, содержащие только один атом.
4. Многоатомные анионы.
5. Органические анионы в алфавитном порядке.

Для нейтральных (или катионных) лигандов также рекомендуется соблюдать последовательность:

1. Вода (акво), аммиак (аммин).
2. Остальные неорганические лиганды, производящиеся от:

а) бора, б) кремния, в) углерода, г) сурьмы,
д) мышьяка, е) фосфора, ж) азота, з) водорода,
и) теллура, к) селена, л) серы, м) астатина,
н) иода, о) брома, п) хлора, р) кислорода, с) фтора.

3. Органические лиганды в алфавитном порядке.

Если в состав комплекса входят как анионные, так и нейтральные лиганды, то, как и в случае вернеровской номенклатуры, сначала обозначаются анионы, а затем нейтральные лиганды. В отличие от Вернера, вместо терминов гексаммин-, пентаммин- и т. п. рекомендуются гексааммин-, пентааммин- и т. п. Так $[Co(NH_3)_6]ClSO_4$ по новой номенклатуре называется гексаамминкобальт(III) хлоридсульфат. Применительно к органическим лигандам наряду с обычными приставками ди-, три-, тетра- и другими рекомендуется также пользоваться приставками бис-, трис-, тетракис-, гексакис- и т. п. в тех случаях, когда применение первых могло бы привести к ошибочным толкованиям или затруднениям, связанным с нагромождением одинаковых числительных. Так, в соответствии с принципами вновь предложенной номенклатуры и с некоторыми изменениями, обусловленными конструкцией русских фраз $[PtPy_4][PtCl_4]$, можно назвать тетрахлороплатинат(II) тетра(пиридин)платины(II). Однако такие соединения, как $[PtCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ или $[PtEn_3](NO_3)_4$ авторы новой номенклатуры предлагают называть: дихлоробис(триэтилфосфин)платина(II) и трис(этилендиамин)платина(IV) нитрат, считая эти названия более удобными, чем дихлороди(триэтиламин)-платина (II) или три(этилендиамин)платина(IV) нитрат.

Автору данной книги представляется, что новая номенклатура комплексных соединений не имеет преимуществ по сравнению с рассмотренной выше номенклатурой Вернера, дополненной и усовершенствованной Черняевым.

Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть целесообразность дальнейшей разработки номенклатуры применительно ко все увеличивающемуся числу комплексов, заключающих несимметричные циклические группировки.

8. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ

Для координационной теории наряду с новыми понятиями, о которых уже шла речь, — с понятиями о побочной валентности и о координационном числе — характерно то, что она внесла в неорганическую химию пространственные представления. Теоретическое значение этого момента было уже отмечено во введении.

Сейчас можно непосредственно перейти к рассмотрению тех соображений, которые позволили еще в 1893 г., задолго до создания рентгенографического анализа, высказать законченные и обоснованные представления о пространственном строении комплексных ионов, центральные атомы которых характеризуются к. ч. 6 и 4.

Общий принцип, которым руководствовался Вернер при выводе пространственных моделей, был тот же, которым в свое время пользовались Вант-Гофф и Лебель при создании стереохимии углерода.

Не имея возможности судить о пространственном строении соединения на основании каких-либо его физических свойств, которые широко используются в наше время (например, измерение дипольных моментов, изучение спектров комбинационного рассеяния света и т. п.), Вернер делал выводы о строении исходного соединения на основании сопоставления числа изомеров, которые могут получиться из данного соединения в результате реакций замещения. Поясним это на конкретном примере из области химии углерода. Вант-Гофф создал учение об углеродном тетраэдре на основании следующих фактов и положений:

1) полная равноценность всех четырех атомов водорода в CH_4 и всех четырех заместителей R в соединениях типа CR_4 многократно подтверждалась опытом;

2) полной химической равноценности замещающих групп, очевидно, должна соответствовать и их геометрическая равноценность в отношении центрального атома;

3) геометрическая равноценность четырех точек относительно пятой, принимаемой за центр, может быть реализована в трех пространственных фигурах: а) *тетраэдр*, б) *пирамида* и в) *квадрат* (рис. 8).

При этом квадрат является частным случаем пирамиды с высотой, равной нулю.

Поскольку речь шла о пространственном строении CH_4 или CR_4, не было оснований предпочесть одну из этих моделей другой. При

замещении одного из атомов водорода метана группой X или же соответственно при замещении какой-либо из групп R в CR_4 группой X возникает соединение состава CH_3X или соответственно CR_3X, которое существует только в одной форме, ибо, поскольку все исходные заместители в CH_4 или CR_4 равноценны, замещение каждого из них должно привести к одному и тому же продукту.

Однако если заменить второй атом водорода в CH_3X или второй R в CR_3X, то результаты должны быть неодинаковыми в зависимости от пространственного строения исходного соединения.

Действительно, если исходное соединение было построено по типу пирамиды или квадрата, то вторая группа X может быть расположена относительно первой группы X двумя способами, по-

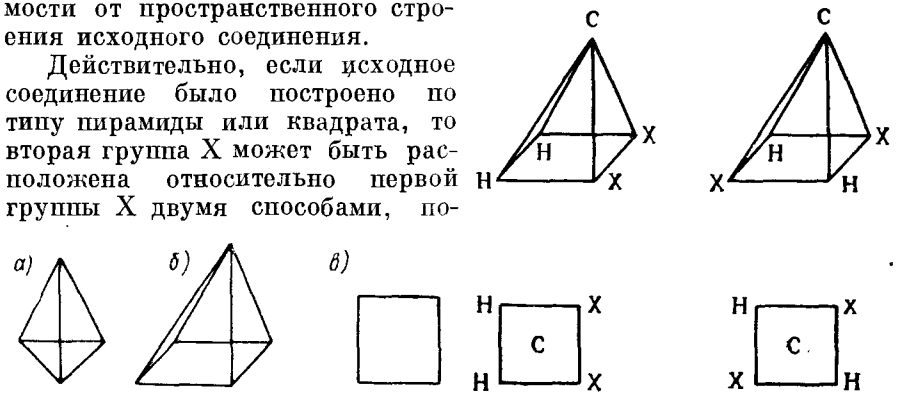


Рис. 8. Различные пространственные конфигурации для к. ч. 4.

Рис. 9. *Цис-транс*-изомеры для плоской и пирамидальной конфигураций

казанными на рис. 9 (как для случая пирамиды, так и для случая квадрата).

Положение, когда две замещающие группы находятся рядом друг с другом, называется положением *цис*, положение же, когда они расположены по диагонали друг к другу, находятся друг против друга, называется *транс*. Выходит, что в случае пирамидальной или плоскостной модели соединения состава CH_2X_2 или CR_2X_2 теоретически должны были бы существовать в двух видоизменениях, отвечающих модификациям *цис* и *транс*.

Если же для исходного соединения характерна модель тетраэдра, то ввиду полной равноценности всех четырех вершин тетраэдра соединение CH_2X_2 (или CR_2X_2) должно существовать только в одной форме: *цис-транс*-изомерия здесь невозможна *.

При дальнейшем замещении мы должны перейти к соединению CHX_3 (или CRX_3), которое должно существовать в одной форме с точки зрения всех трех моделей. Наконец, при переходе к четырехзамещенным производным метана существенное различие между

* В последние годы было обнаружено, что у замещенных производных этана геометрическая изомерия уже становится возможной из-за ограничения свободного вращения по оси С—С-связи.

отдельными моделями будет наблюдаться в том случае, если все четыре замещающие группы различаются между собой. Модель тетраэдра приводит при этом к двум продуктам, стоящим друг к другу в отношении энантиоморфизма, т. е. относящимся друг к другу, как правая и левая рука, или как предмет и его зеркальное изображение (рис. 10).

Напомним, что, согласно Вант-Гоффу, подобные соединения должны быть способны расщепляться на оптические антиподы.

Модель квадрата не допускает энантиоморфизма. Что же касается пирамидальной модели, то она требует существования трех пар оптических антиподов состава Cabcd, строение которых представлено на рис. 11.

Сопоставление следствий, вытекающих из рассмотрения моделей, с данными опыта приводит к тому, что строение

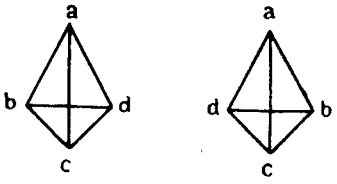


Рис. 10. Энантиоморфные модификации для тетраэдра.

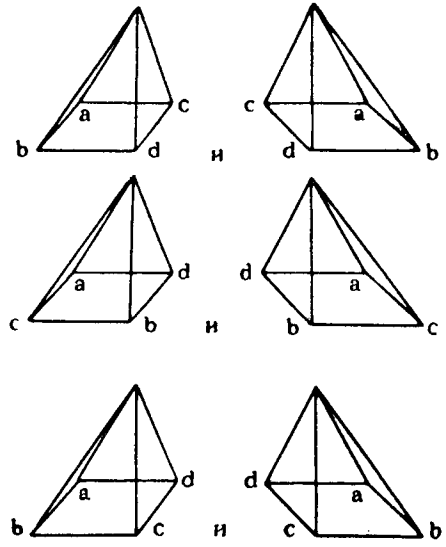


Рис. 11. Энантиоморфные модификации для пирамиды.

метана и его производных полностью уясняется на основе модели тетраэдра. Действительно, известно, что соединения состава CH_2X_2 всегда существуют только в одной форме независимо от природы заместителей при углероде, а соединения состава Cabcd характеризуются наличием оптической деятельности, но опять-таки может быть получена только одна пара антиподов в согласии с требованиями, налагаемыми тетраэдрической моделью, и в противоречии с требованиями пирамидальной модели.

Приведенные данные имеют для нас значение не только как иллюстрация основного принципа определения пространственного строения, которым пользуется классическая стереохимия. Как увидим далее, эти рассуждения применимы не только к углероду, но и вообще к соединениям, характеризующимся наличием к. ч. 4.

Соображения, которые только что были приведены применительно к решению вопроса о пространственном строении соединений угле-

рода, могут быть полностью перенесены и в область комплексных соединений. Поскольку речь идет о пространственной интерпретации к. ч. 6, нужно было прежде всего отдать себе отчет, какими способами можно разместить шесть точек около седьмой, принимаемой за центр. Если химия углерода указывала на равноценность заместителей, связанных с атомом углерода в метане и его производных, то совершенно такое же положение существует и в отношении комплексных ионов типа $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и т. п. Учитывая это обстоятельство, для изображения пространственного строения подобных ионов могут быть использованы несколько моделей, в основном сводящихся к трем: модели октаэдра, призмы, примененной Ладенбургом для отображения строения бензола, и, наконец, модели шестиугольника (рис. 12).

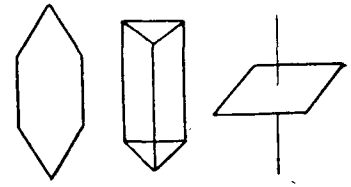
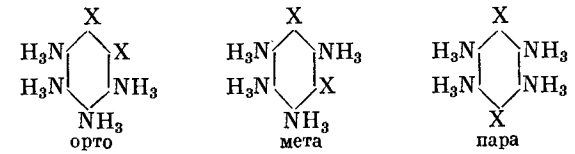


Рис. 12. Пространственные модели для к. ч. 6.

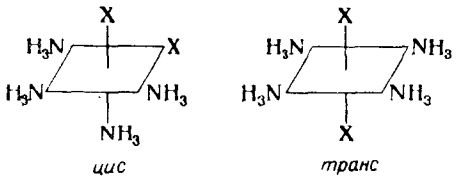
Пока мы имеем совершенно симметрично построенный ион типа $[Me(NH_3)_6]$ или $[MeX_6]$, у нас нет никаких оснований отдать предпочтение одной из этих моделей. Если заменить одну из молекул NH_3 в ионе $[Me(NH_3)_6]$ какой-нибудь другой молекулой или кислотным остатком, то получится ион состава $[Me(NH_3)_5X]$. Поскольку в исходном комплексном ионе все молекулы аммиака совершенно равноценны, ион $[Me(NH_3)_5X]$ должен существовать только в одной форме. Таким образом, один только акт замещения еще не дает возможности сделать выбор между тремя сравниваемыми моделями. Если же заменить группой X также и вторую молекулу аммиака, получив при этом ион состава $[Me(NH_3)_4X_2]$, то в этом случае уже можно сделать весьма существенные выводы относительно пространственной конфигурации исходного иона. Число изомерных форм, отвечающих составу $[Me(NH_3)_4X_2]$, различно в зависимости от того, будем ли мы исходить из модели октаэдра, призмы или плоского шестиугольника. Если исходить из модели шестиугольника, то ион состава $[Me(NH_3)_4X_2]$ должен существовать в трех видоизменениях, отвечающих орто-, мета- и пара-изомерии производных бензола:



Точно такое же число изомеров должно быть для иона состава $[Me(NH_3)_4X_2]$, если исходить из призматической модели. Это совершенно естественно, ибо призматическая модель, как уже было

упомянуто, была предложена для бензола и, разумеется, должна была объяснить изомерию производных бензола. Наоборот, модель октаэдра требует для иона $[Me(NH_3)_4X_2]$ наличия двух модификаций, различающихся расположением групп X. В одной модификации группы X будут находиться в соседних вершинах октаэдра (*цис*-положение), а в другой они должны быть расположены друг против друга (*транс*-положение).

Приводим строение обеих модификаций:



цис *транс*

Итак, октаэдрическая модель требует отсутствия изомерии для ионов типа $[Me(NH_3)_6]$ и $[Me(NH_3)_5X]$ и наличия двух изомеров для ионов типа $[Me(NH_3)_4X_2]$, т. е. для продуктов, в которых с центральным атомом связаны четыре одинаковые группы и две также одинаковые между собой, но отличающиеся от четырех остальных. Химическая природа групп в данном случае не играет никакой роли. Как ни варьировать нейтральные молекулы, кислотные остатки или центральные атомы, при сохранении типа комплекса мы должны иметь те же самые соотношения в смысле только что рассмотренной изомерии, которая носит название *цис-транс*-изомерии или геометрической изомерии. Легко убедиться, что эта изомерия аналогична геометрической изомерии производных этилена. Сопоставим сделанные на основании различных моделей выводы с опытными данными химии комплексных соединений. Как уже указывалось, для соединений гексамминового и пентамминового рядов изомерия неизвестна. Теория Бломстранда — Иергенсена предусматривала изомерию этих соединений, и как раз ее отсутствие было одним из аргументов против этой теории.

Что же касается соединений диацидотетраминового типа, то, как уже известно, первые примеры изомерии их были открыты на примере празео- и виолеосолей состава $[CoEn_2Cl_2]X$, а также кроцео- и флавосолей состава $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ еще вне связи с координационной теорией.

Иергенсен пытался дать этим случаям изомерии структурно-химическое объяснение, однако без особого успеха. Что касается координационной теории, то из изложенного ясно, что необходимость подобной изомерии непосредственно следует из октаэдрической модели. Число изомерных модификаций также соответствовало требованиям октаэдрической модели, а не модели шестиугольника или призмы.

В связи с этим было принято, что координационному числу *шесть* соответствует модель октаэдра. Центральный атом находится в центре октаэдра, а координированные группы в вершинах. Группы, координационная емкость которых равна единице, занимают одну вершину октаэдра. Группы же с координационной емкостью, равной двум, могут занимать две соседние вершины октаэдра.

Для дальнейшего обоснования октаэдрической модели и выяснения вопроса, всегда ли к. ч. 6 соответствует одинаковая пространственная интерпретация, необходимы были дальнейшие экспериментальные исследования, результаты которых будут изложены в следующей главе.

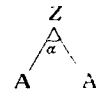
Приведенные данные и соображения полностью применимы и для решения вопроса о пространственной интерпретации к. ч. 4 (см. также главу V).

При тщательном анализе рассуждений, приводящих к выбору той или иной пространственной модели, можно обнаружить, что в них скрыто предположение о том, что в процессе реакций замещения основные черты конфигурации исходного соединения остаются неизменными.

Когда мы говорим о сохранении «основных черт» конфигурации, то имеем в виду то, что симметрия исходного вещества, разумеется, изменяется в процессе замещения. Автор книги уже много лет тому назад (в 1928 г.) писал, что замена одного атома хлора в квадрате $[PtCl_4]^{2-}$ на какую-нибудь иную группу неминуемо должна превратить исходный квадрат в трапецию. Точно так же совершенно правильный октаэдр, состоящий из центрального иона и шести одинаковых координированных групп, перестанет быть правильным при замене одной из исходных координированных групп на новую. Однако подобные искажения идеализированных геометрических моделей, разумеется, полностью подтверждаемые с помощью рентгеновского анализа, не столь значительны, чтобы лишить нас возможности пользоваться этими моделями для подсчета числа возможных изомеров. Тем самым мы считаем, что если соединению CH_4 присуща конфигурация тетраэдра, а не пирамиды или плоскости, то эта же конфигурация сохраняется и при переходе к соединениям CH_3X, CH_2X_2 и т. д. Предположение это, разумеется, первоначально могло считаться в значительной степени произвольным. Однако впоследствии оно было подтверждено огромным количеством фактов в области химии как углерода, так и комплексных соединений. Особенно существенно, что его справедливость была подтверждена впоследствии совершенно независимым путем — посредством применения новейших физико-химических и физических методов определения структуры вещества.

Что касается координационных чисел, отличных от 4 и 6, то их пространственная интерпретация в большинстве случаев обоснована лишь при помощи физических методов.

Так, к. ч. 2 соответствует расположение под углом типа



частным случаем которого (при $\alpha = 180°$) является прямая линия.

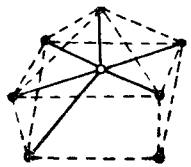


Рис. 13. Строение иона $[NbF_7]^{2-}$.

Для к. ч. 3 зарегистрирована форма треугольной пирамиды с центральным атомом в вершине.

Менее характерным является расположение плоского треугольника (центральный атом в центре). Такое расположение также можно считать частным случаем только что упомянутой пирамидальной структуры.

Молекулы типа AB_5, по данным изучения с помощью электронографического метода, обычно имеют строение тригональной бипирамиды. Структура ионов $[NbF_7]^{2-}$ и $[TaF_7]^{2-}$ (к. ч. 7), по данным рентгеновского анализа, показана на рис. 13.

Глава III

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

1. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Как видно из главы II, октаэдрическая модель дала возможность легко объяснить несколько известных в то время случаев изомерии соединений диацидотетраминового типа. Наряду с этим она позволила предвидеть ряд новых случаев геометрической изомерии.

Прежде всего нужно было показать на опыте, что *цис-транс*-изомерия соединений диацидотетраминового типа действительно не зависит от химической природы координированных групп. С этого собственно и было начато. После установления координационной теории Вернер с учениками в течение нескольких лет синтезировал громадное количество геометрически изомерных соединений, главным образом кобальта и хрома. При этом с абсолютной очевидностью было показано, что, как этого и требует модель, *цис-транс*-изомерия характерна не только для соединений диацидотетраминового типа, но и вообще для соединений, содержащих комплексные ионы состава $[Mea_4b_2]$. Разумеется, совершенно не обязательно в этом случае, чтобы роль a играли именно нейтральные молекулы, а роль b — кислотные остатки.

Судя по этой модели, можно было с уверенностью ожидать наличия такой изомерии не только для соединений типа $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ или $[CoEn_2(NO_2)_2]X$, но также и для соединений типа $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$ или $[Co(NH_3)_4Py_2]X_3$. Чтобы дать представление о степени обоснованности этих следствий октаэдрической модели, приведем сводку изомерных рядов соединений кобальта, большинство которых было получено и изучено к 1913 г. К этому времени были известны следующие ряды изомерных соединений:

1) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$
2) $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$
3) $Me[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$
4) $Me[Co(NH_3)_4(CrO_4)_2]$ *
5) $[CoEn_2Cl_2]X$
6) $[CoEn_2(NO_2)_2]X$
7) $[CoEn_2NO_2Cl]X$
8) $[CoEn_2(ONO)_2]X$
9) $[CoEn_2Br_2]X$
10) $[CoEn_2(H_2O)_2]X_3$
11) $[CoEn_2(H_2O)(OH)]X$
12) $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$

* Соли рядов 1—4 были получены позднее [1].

13) $[CoPn_2Cl_2]X$
14) $[CoEn_2BrCl]X$
15) $[CoEn_2(NCS)Cl]X$
16) $[CoEn_2(NCS)Br]X$
17) $[CoEn_2(NCS)_2]X$
18) $[CoEn_2(NCS)NO_2]X$
19) $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$
20) $[CoEn_2NH_3Br]X_2$
21) $[CoEn_2(NCS)NH_3]X_2$
22) $[CoEn_2NO_2NH_3]X_2$
23) $[CoEn_2H_2O(NCS)]X_2$
24) $[CoEn_2NH_3H_2O]X_3$
25) $[CoEn_2NH_3OH]X_2$
26) $[CoEn_2NH_3NO_3]X_2$
27) $[CoEn(NH_3)_2Cl_2]X$ *

Ряды 3 и 4 несколько отличаются от 1 и 2 тем, что во внутренней сфере находятся два *двухвалентных* кислотных остатка, из которых каждый занимает только одно координационное место. Заряд комплексного иона соответственно равен —1.

Ряд 8 изомерен с рядом 6. Различие между ними, действительно, обусловлено неодинаковым строением группы NO_2^-. Эта идея была, как уже известно, впервые высказана Иергенсеном [3]. Однако каждый из рядов существует в двух геометрически изомерных модификациях.

Совершенно очевидно, что приведенного материала вполне достаточно, чтобы считать данное в координационной теории объяснение изомерии соединений типа $[Me_4b_2]$ строго обоснованным.

С 1913 г. число геометрически изомерных рядов еще значительно увеличилось. Существенно новое при этом заключается в том, что изомерия была обнаружена и на соединениях ряда других металлов, в частности на соединениях Pt(IV), Ir(III) и Ir(IV), не говоря уже о соединениях Cr(III).

Получены также геометрически изомерные производные Ru(III) и Rh(III). Для Ru(III) Глеу и Брейель [3] в 1938 г. синтезировали производные $[Ru(NH_3)_4Cl_2]X$ и $[Ru(NH_3)_4Br_2]X$. Изомерные соединения родия долго не удавалось синтезировать. В 1955 г. Н. К. Пшеницыну и Г. А. Некрасовой [4] удалось синтезировать две формы состава $[Rh(C_7H_6O_2N)_3]$ (производные салицилальдоксима), которые, возможно, являются геометрическими изомерами, а в 1960 г. Басоло [5] приготовил изомерные соли $[RhEn_2Cl_2]X$. Об изомерии тетрамминов четырехвалентной платины состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ см. стр. 171.

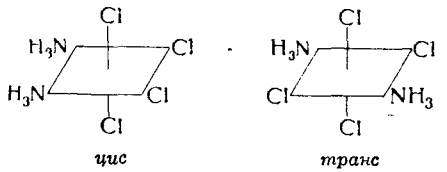
В 1953 г. Бэйлар и Хенеган [6] синтезировали неизвестный до их работы *цис*-изомер состава $[PtEn_2Cl_2]Cl_2$ и доказали его конфигурацию путем расщепления на оптические антиподы.

В 1957 г. автор этой книги совместно с Л. В. Врублевской [7] получил геометрические изомеры соли $[PtPn_2Cl_2]Cl_2$.

Изомерные ряды, о которых до сих пор шла речь, относились главным образом к соединениям тетраминового, пентаминового и гексаминового типов. Однако с точки зрения модели эта изомерия должна наблюдаться и у соединений других типов. Характерным

* Соли ряда 27 были получены Вернером в двух модификациях. Внимательное рассмотрение модели приводит к выводу, что должна существовать еще третья форма, пока не синтезированная.

примером геометрически изомерных соединений, относящихся к тетрацидодиаминовому типу, являются, например, уже давно известные производные четырехвалентной платины состава $[Pta_2X_4]$ (где **a** — нейтральная молекула, X — одновалентный кислотный остаток). Известны многочисленные представители соединений этого типа с разными **a** и с разными X, и для всех них характерно наличие двух видоизменений, стоящих друг к другу в отношении *цис-транс*-изомерии. Так, для частного случая, когда **a** — NH_3, а X — Cl, координационные формулы соответствующих изомеров представляются в виде:

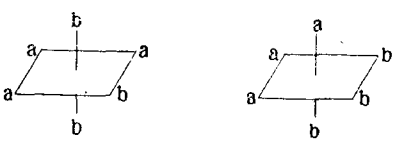


цис *транс*

Заслуживает внимания, что для тетрацидодиамминового ряда соединений кобальта соответствующая изомерия пока еще не обнаружена. Соли состава $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ пока известны только в одной форме. Представлялось бы весьма интересным обнаружить эту изомерию, которая безусловно должна существовать. Надо вообще сказать, что максимум внимания исследователей был до последнего времени направлен главным образом на изучение изомерии соединений, относящихся к диацидотетраминовому типу.

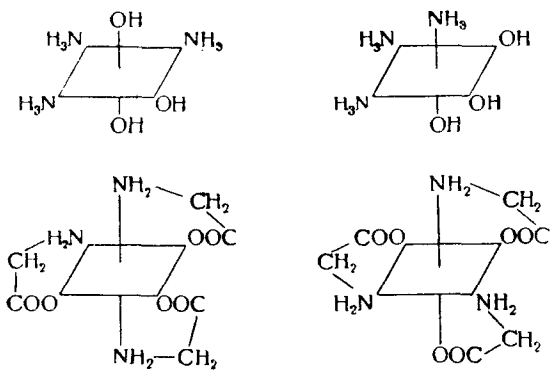
Ценность октаэдрической модели заключается в том, что она позволяет предусмотреть число и строение изомеров для всех случаев, когда состав комплексного иона известен. Если возьмем для примера какое-либо соединение, относящееся к типу $[Me_3b_3]$, то, оперируя с моделью, можно предвидеть, что такие соединения также должны существовать в виде двух геометрически изомерных модификаций.

Строение этих модификаций выражается следующими координационными формулами:

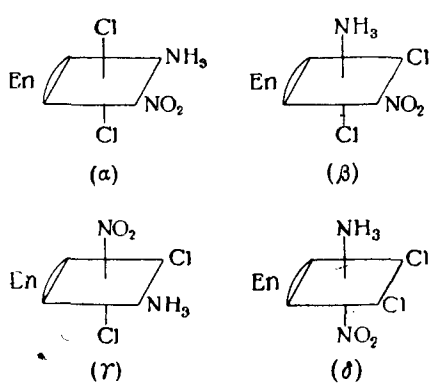


При попытке найти еще какое-нибудь третье взаимное расположение групп a и b, которое отличалось бы от двух только что приведенных, легко убедиться, что оно обязательно совпадает со строением одного из приведенных изомеров, так что никаких других возможностей геометрической изомерии нет. При подобных операциях легче всего сравнивать характер отдельных координат октаэдра. В одном из изомеров имеются координаты: **b—b**, **a—b** и **a—a**. Во втором

изомере все три координаты одинаковы: **a—b**, **a—b** и **a—b**. При таком способе сравнения различие обоих изомеров выступает с полной очевидностью. Из реально существующих соединений подобная изомерия обнаружена у соединений состава $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$ у тригидроксотриамминкобальта $[Co(NH_3)_3(OH)_3]$ и у соединений Co(III) с гликоколем или аланином состава $CoGl_3$ или $CoAn_3$. Этот последний случай отличается от двух первых только тем, что здесь связанные с центральным атомом группы не являются независимыми друг от друга, но входят в состав циклов. Приведем развернутые координационные формулы обеих изомерных модификаций $[Co(NH_3)_3(OH)_3]$, а также $CoGl_3$:



При усложнении состава комплексного иона за счет увеличения разнообразия координированных заместителей число теоретически возможных изомеров будет быстро возрастать. Чтобы продемонстрировать это, оставаясь на основе имеющегося экспериментального материала, обратимся к соединению состава $[PtEnNH_3NO_2Cl_2]X$. С помощью октаэдрической модели можно легко решить вопрос о числе возможных геометрических изомеров, отвечающих этому составу. Оказывается, что теория предвидит здесь следующие четыре изомерные формы:



Из этих четырех возможных изомеров И. И. Черняеву удалось получить три (α, β и γ) и строго доказать их строение, применяя методы, принципы которых будут нами рассмотрены несколько ниже в связи с вопросом об определении конфигурации геометрических изомеров, в последних центральный атом имеет к. ч. 6.

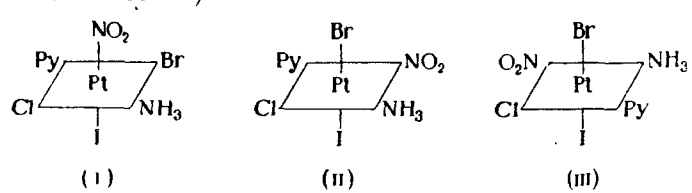
И. И. Черняеву и О. Н. Адриановой [8] в блестящей работе удалось синтезировать пять геометрических изомеров состава $[PtEnNH_3ClBrNO_2]X$. Октаэдрическая модель предвидит для соединения этого состава шесть геометрических изомеров, которым, в соответствии с приведенной выше номенклатурой, должны быть присвоены следующие названия (для случая, когда во внешней сфере ион хлора):

Этилендиаминамминхлоробромонитроплатехлорид
Этилендиаминамминбромохлоронитроплатехлорид
Этилендиаминамминнитрохлоробромоплатехлорид
Этилендиаминбромонитроамминхлороплатехлорид
Этилендиаминхлоронитроамминбромоплатехлорид
Этилендиаминбромохлороамминнитроплатехлорид

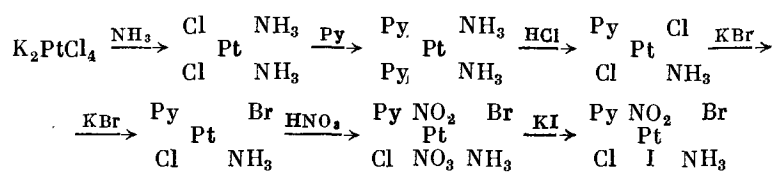
До сих пор не удался синтез только последнего изомера. Строение полученных изомеров обосновано рядом методов.

Если представить себе комплексный ион, в котором центральный атом соединен с шестью различными заместителями, т. е. ион типа Mabcdef, то, согласно модели, такому составу должно было бы соответствовать 15 геометрически изомерных форм *. Это следствие теории пока еще не могло быть проверено на опыте.

Первые примеры соединений с шестью различными заместителями были недавно синтезированы А. Д. Гельман и ее сотрудниками. В частности, удалось синтезировать следующие изомерные соединения (Гельман и Эссен [9]):

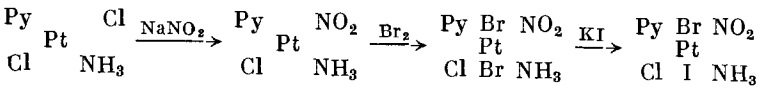


Все эти соединения были получены, исходя из K_2PtCl_4 по ниже указанным схемам.

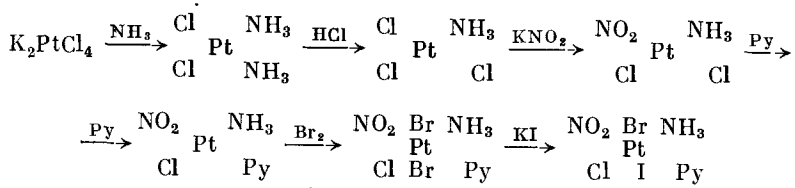


* См., например, R. F. Trimble, J. Chem. Educ., 31, 176 (1954).

При синтезе (II) первые три стадии совпадают с теми, которые имеют место при синтезе соединения (I). Далее, процесс идет следующим образом:

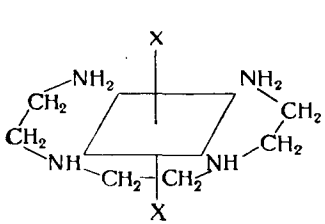


Синтез (III) идет так:

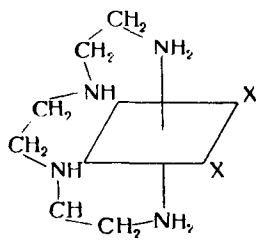


Весь экспериментальный материал, которым мы пока располагаем, полностью находится в согласии с требованиями, налагаемыми октаэдрической моделью. В нашем распоряжении нет ни одного факта, который находился бы с ней в противоречии, и поэтому можно считать, что все изученные до сих пор комплексные ионы, характеризующиеся наличием у центрального атома к. ч. 6, независимо от природы центральных атомов и заместителей, построены по типу октаэдра.

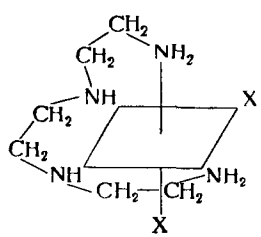
Получение новых лигандов с высокими значениями координационной емкости должно способствовать обогащению стереохимии комплексных соединений. Так, в 1948 г. Басоло [10] приготовил соединения, содержащие комплексные ионы состава $[CoTrienCl_2]^+$ и $[CoTrien(NO_2)_2]^+$. Исходя из модели октаэдра, ионы такого состава должны существовать в трех стереоизомерных формах строения:



(I)



(II)



(III)

В 1960 г. Селбин и Бэйлар [11] получили $[CoTrienBr_2]Br$ в виде двух модификаций, одна из которых окрашена в красно-фиолетовый цвет (виолео), а вторая — в зеленый (празео). Авторы, исходя из окраски и характера инфракрасных спектров, приписали красно-фиолетовой соли — *цис*-, а зеленой — *транс*-строение.

2. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Октаэдрическая модель позволяет не только разрешить вопрос о связи между составом комплексного иона и числом геометрических изомеров. Она позволила также предсказать наличие у совершенно определенных комплексных соединений способности вращать плоскость поляризации света, т. е. проявлять оптическую активность.

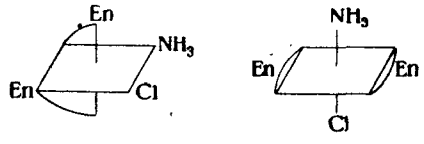
Этот факт произвел на современников Вернера большое впечатление и значительно способствовал завоеванию координационной теорией всеобщего признания.

Чтобы ясно представить себе ход мыслей Вернера, нужно в нескольких словах остановиться на существующих представлениях о причинах, обусловливающих появление у определенных веществ способности вращать плоскость поляризации света. Самое явление было открыто еще Араго в 1811 г. на примере пластинок, вырезанных из кристаллического кварца. В дальнейшем было найдено, что способность вращать плоскость поляризации присуща не только кристаллам кварца, но и многим другим кристаллическим веществам, например $NaClO_3$ или $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Но для всех этих случаев характерно то, что оптическая активность тесно связана с кристаллическим состоянием. Нарушение кристаллического состояния путем растворения или плавления влечет за собой потерю соответствующими веществами оптической активности. Очевидно, что в этих случаях вращательная способность обусловлена определенным взаимным расположением составных частей кристалла. Вскоре было также обнаружено, что есть и другого рода вещества, у которых вращательная способность не связана с кристаллическим состоянием и которые сохраняют эту способность также в растворенном или даже парообразном состоянии, т. е. в условиях, когда кристаллы распадаются на мельчайшие составные части.

В этом случае причина наличия вращательной способности, очевидно, должна быть связана со строением молекул соответствующих соединений. Пытаясь найти нечто общее в строении молекул соединений, способных к проявлению оптической деятельности, и учитывая характерные особенности строения оптически деятельных кристаллов, Пастер высказал мысль, что основным условием для возникновения у химического соединения оптической деятельности, сохраняющейся в растворенном и парообразном состояниях, является асимметрия строения его молекулы, т. е. отсутствие в молекуле плоскостей симметрии. Слово «*асимметрия*» не совсем точно передает имеющиеся здесь соотношения. Как известно из кристаллографии, в число так называемых *элементов симметрии* входят наряду с *плоскостями* симметрии также *центр* симметрии и *оси* симметрии. Таким образом, говоря о молекулярной асимметрии как об основном условии для наличия у вещества способности к оптической деятельности, мы, согласно Пастеру, имеем в виду отсутствие в молекуле соединения

плоскости симметрии и центра симметрии. Наличие же осей симметрии, вообще говоря, вполне совместимо с наличием способности к оптическому вращению. Поэтому Пастер предпочитал вместо термина *асимметрия* пользоваться более правильным термином *дисимметрия*, однако термин этот не привился.

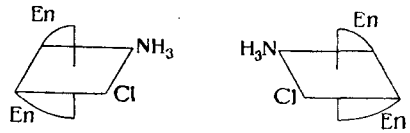
Соединения, содержащие асимметрический атом углерода, являются только частным случаем тех соединений, которые должны обладать вращательной способностью в соответствии с принципом Пастера. Идея Вернера и заключалась в приложении этого принципа к соединениям, формулируемым на основе модели октаэдра. Если для примера взять соединение состава $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$, то, рассматривая его с точки зрения модели, можно прежде всего констатировать, что это соединение должно существовать в двух геометрически изомерных формах: *цис-* и *транс-*



цис *транс*

Рассмотрим далее эти соединения с точки зрения симметрии. Можно сразу же убедиться, что в ионе, отвечающем *транс*-соединению, есть плоскость симметрии, между тем как в *цис*-ионе плоскости симметрии нет. Таким образом, с точки зрения указанного выше принципа *цис*-соединение должно расщепляться на оптические антиподы, а *транс*-соединение — нет. Оба антипода *цис*-иона должны относиться друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению или как правая рука к левой.

Строение обоих антиподов изобразится формулами:



Пользуясь обычными методами расщепления (в частности методом взаимодействия с оптически деятельными кислотами), Вернер в 1911 г. действительно расщепил соединение *цис*-$[CoEn_2NH_3Cl]X_2$. Тем самым, с одной стороны, было дано блестящее доказательство координационной теории, глубоко проникающей в строение материи и позволяющей предсказывать явления, совершенно неуловимые без ее применения, а с другой, — был дан метод, который позволяет совершенно точно отличать соединения *цис*-конфигурации от соединений *транс*-конфигурации. После расщепления упомянутого соединения можно было перейти к систематическому изучению оптически деятельных комплексов. Октаэдрическая модель позволяла

теоретически предвидеть, какие комплексы должны были бы обладать вращательной способностью.

Следуя по этому пути, можно прежде всего констатировать, что оптическая активность должна быть присуща всем комплексным ионам, в состав которых входит центральный атом, соединенный с шестью различающимися между собой заместителями. Было уже указано, что такие комплексы должны существовать в виде 15 геометрических изомеров. Теперь можно добавить, что каждый из 15 изомеров должен быть способен к расщеплению на оптические антиподы. Однако пока это еще не реализовано.

Далее модель требует наличия вращательной способности у комплексных ионов состава [Me**aabcde**] и [Me**aaabcd**].

Это требование модели также ждет еще своего подтверждения на опыте. Надо вообще отметить, что все до сих пор расщепленные на антиподы комплексы с к. ч. 6 содержат в своем составе по крайней мере одну циклическую группировку типа *:

В связи с этим было бы крайне интересно осуществить расщепление также и для соединений, не содержащих ни одного цикла. Это до сих пор не было сделано главным образом вследствие того, что соединения, содержащие циклы, являются гораздо более доступными в смысле легкости получения **.

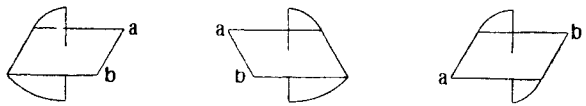
Для подтверждения следствий октаэдрической модели в отношении геометрической изомерии было синтезировано большое количество соединений диацидодиэтилендиаминового и генетически связанных с ними производных моноацидопентаминового и гексаминового рядов. Эти соединения, содержащие два цикла, и были первыми объектами систематического изучения оптической деятельности комплексных соединений. Затем к ним были добавлены соединения, содержащие три цикла, некоторые соединения, содержащие один цикл, а также многоядерные комплексы.

Относительно соединений типа $[MeEn_2X_2]$ или $[MeEn_2AB]$ можно повторить то, что уже было сказано применительно к соединению $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$. Все подобные комплексы способны существовать в *цис-* и *транс*-формах, причем только не обладающая плоскостью симметрии *цис*-форма должна расщепляться на оптические антиподы. *Транс*-формы таких соединений теоретически должны быть неактивными. Опыт полностью подтвердил эти требования теории. Ниже представлены пространственные формулы *цис-* и *транс*-изомеров соединений состава $[Me(Cy)_2\mathbf{ab}]$ (где Me — металл,

* Эти схематические формулы не содержат указания на число промежуточных атомов цикла.

** В последнее время это удалось И. И. Черняеву, Л. С. Кораблиной и Г. С. Муравейской, ЖНХ, **10**, 1045 (1965).

Cy — циклический заместитель с координационной емкостью, равной двум, а **a** и **b** — заместители с координационной емкостью, равной единице):



цис *транс*

оптически деятельные *недеятельная*

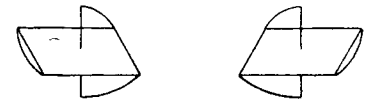
Легко видеть, что пространственные соотношения не изменятся, если **a** и **b** будут одинаковыми, при условии наличия симметричного циклообразователя, как этилендиамин $H_2NH_2C—CH_2NH_2$ или группа $C_2O_4^{2-}$. Если циклический заместитель имеет несимметричную структуру, например α-пропилендиамин $H_3C—CHNH_2—CH_2NH_2$, то это обстоятельство может в случае различия координативно одновалентных заместителей вызвать дополнительную изомерию. Приведем примеры соединений этого типа, которые удалось расщепить на антиподы:

1) $[CoEn_2Cl_2]X$
2) $[CoEn_2(NO_2)_2]X$
3) $[CoEn_2ClBr]X$
4) $[CoEn_2ClOH]X$
5) $[CoEn_2Cl(NCS)]X$
6) $[CoEn_2ClNO_2]X$
7) $[CoEn_2Br(NCS)]X$
8) $[CoEn_2BrNO_2]X$
9) $[CoEn_2NO_2(NCS)]X$
10) $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$
11) $[CoEn_2NH_3Br]X_2$
12) $[CoEn_2NH_3NO_2]X_2$
13) $[CoEn(NH_3)_2]X_3$
14) $[CoEn_2(H_2O)Cl]X_2$
15) $[CoEn_2(H_2O)NO_2]X_2$
16) $[CoEn_2(H_2O)OH]X_2$
17) $[CoEn_2NH_3(H_2O)]X_3$
18) $[CrEn_2Cl_2]X$
19) $[IrEn_2(NO_2)_2]X$
20) $Me_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$
21) $Me[Ru(C_2O_4)_2NOC_5H_5N]$

К этим же соединениям примыкают соединения типа $[CoEn_2CO_3]X$ и $[CoEn_2C_2O_4]X$, которые также расщеплены на антиподы.

Этот факт с очевидностью доказывает, что в этих соединениях группы CO_3^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ занимают по две вершины октаэдра, находящиеся в *цис*-положении друг к другу. Если бы соответствующие группы занимали вершины октаэдра, расположенные в *транс*-положении друг к другу, то расщепление было бы невозможно из-за наличия плоскости симметрии. В этих соединениях имеются три циклические группировки, две одинаковые (En) и одна отличная от них (CO_3^{2-} или $C_2O_4^{2-}$). Однако с точки зрения модели соединения, содержащие в составе комплексного иона три совершенно одинаковые циклические группировки, также должны расщепляться на оптические антиподы. Так, это должно происходить с уже известными нам соединениями триэтилендиаминового ряда $[CoEn_3]X_3$, $[CrEn_3]X_3$ и вообще $[MeEn_3]X_n$ (где n — валентность Me).

Это станет вполне очевидным, если изобразить пространственную структуру соответствующих ионов следующим образом:



Действительно, сначала Вернеру, а затем и ряду других исследователей удалось осуществить оптическое активирование множества комплексов, относящихся к этому типу. Природа центрального иона и циклического заместителя, разумеется, отражается на величине и характере вращения, но не на его наличии. Приводим примеры активированных соединений, содержащих три одинаковые циклические группировки:

1) $[CoEn_3]X_3$
2) $[CrEn_3]X_3$
3) $[RhEn_3]X_3$
4) $[IrEn_3]X_3$
5) $[PtEn_3]X_4$
6) $Me_3[Co(C_2O_4)_3]$
7) $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$
8) $Me_3[Rh(C_2O_4)_3]$
9) $Me_3[Ir(C_2O_4)_3]$
10) $Me_2[Pt(C_2O_4)_3]$
11) $Me_3[Fe(C_2O_4)_3]$
12) $Me_3[Al(C_2O_4)_3]$
13) $Me_3[Cr\{(O_2C)_2CH_2\}_3]$
14) $Me_3[Rh\{(O_2C)_2CH_2\}_3]$
15) $Me_2[Pt\{O_2C)_2CH_2\}_3]$
16) $[FeDp_3]X_2$
17) $[CoAn_3]$
18) $[CoTr_3]X_3$
19) $[PtPn_3]X_4$
20) $[CoCyc_3]X_3$
21) $Me[AsPrc_3]$
22) $Me_2[TiPrc_3]$
23) $[CdEn_3]X_2$
24) $[ZnEn_3]X_2$
25) $Me_3[Ga(C_2O_4)_3]$
26) $[NiDp_3]X_2$
27) $[Ni(o\text{-}Ph)_3]X_2$
28) $[OsDp_3]X_3$
29) $[OsDp_3]X_2$
30) $[RuDp_3]X_3$
31) $[RuDp_3]X_2$
32) $[Os(o\text{-}Ph)_3]X_3$
33) $[Os(o\text{-}Ph)_3]X_2$
34) $[Ru(o\text{-}Ph)_3]X_3$
35) $[Ru(o\text{-}Ph)_3]X_2$

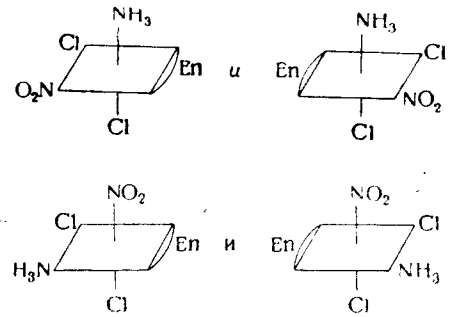
(Здесь $(O_2C)_2CH_2$ — остаток малоновой кислоты).

Далее, известно несколько оптически деятельных комплексов, содержащих один цикл:

1) $[CoEn(NH_3)_2Cl_2]X$
2) $Me[Co(C_2O_4)(NH_3)_2(NO_2)_2]$
3) $[PtEnNH_3Cl_2NO_2]X$

Последнее соединение, как уже было сказано, получено И. И. Черняевым в виде трех геометрических изомеров (из четырех возможных). Две модификации удалось расщепить на антиподы. Пространственное

строение соответствующих антиподов для обоих комплексных ионов изображается следующим образом:



Все до сих пор рассмотренные случаи относились к так называемым одноядерным комплексам, т. е. к соединениям, содержащим только одну внутреннюю координационную сферу, образованную центральным атомом и координированными заместителями, в совокупности занимающими число координационных мест, отвечающее координационному числу данного центрального атома. Однако наряду с одноядерными комплексами существуют также многоядерные, характеризующиеся тем, что в них имеется два или более центральных атома, окруженные координированными группами и связанные друг с другом посредством так называемых мостиков. Роль этих мостиков могут играть различные группы, например, O, O_2, OH, NH, NH_2, NO_2, C_2O_4, CH_3COO и т. п. Группы, образующие мостик, могут быть соединены с обоими центральными атомами силами как главной, так и побочной валентности. В качестве примера подобных, иногда весьма сложно построенных веществ могут быть приведены соединения $[(H_3N)_5Cr—O—Cr(NH_3)_5]Cl_4$ (основной эритрохлорид хрома) и $[(H_3N)_5Co—NH_2 \ldots . Co(NH_3)_5]Cl_5$ (рациональное название μ-аминодекамминдикобальтихлорид).

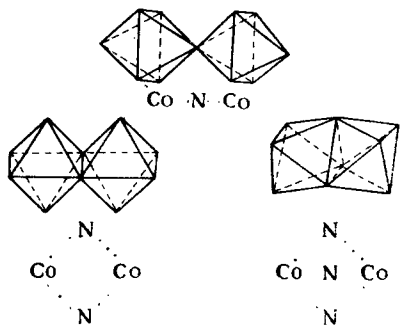


Рис. 14. Модели многоядерных соединений.

Более подробные данные о различных классах многоядерных комплексов будут приведены в специальной главе. Здесь надо остановиться на этих соединениях лишь поскольку это необходимо для полноты освещения вопроса об оптической изомерии. Упомянутыми мостиками могут быть связаны между собой не только два, но и больше

комплексных ионов, из чего следует, что могут существовать двух-, трех-, четырех- и вообще многоядерные соединения.

Два центральных атома могут связываться между собой одним, двумя или максимум тремя мостиками. Это ограниченное число возможностей находит себе рациональное объяснение с точки зрения октаэдрической модели. Один мостик соответствует сочетанию двух октаэдров с помощью общей вершины, два мостика — сочетанию двух октаэдров по ребру и, наконец, три мостика — сочетанию посредством общей грани. Соответствующие пространственные модели изображены на рис. 14.

Совершенно понятно, что применительно к этим объектам, усложненным по сравнению с до сих пор рассматривавшимися одноядерными соединениями, октаэдрическая модель дает возможность предвидеть случаи геометрической и оптической изомерии, определяемые составом многоядерного иона, его структурой и симметрией. Так, можно сказать, что μ-аминодекамминдикобальтихлорид не должен показывать ни геометрической, ни оптической изомерии.

Если же взять соли типа

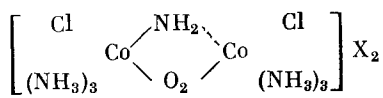
$$\left[\begin{matrix} H_2O & & H_2O \\ (NH_3)_4Co \ldots & NH_2— & Co(NH_3)_4 \end{matrix}\right] X_5$$

то здесь теория позволяет ожидать так называемой «изомерии положения», связанной с симметричным или несимметричным расположением молекул воды около центральных атомов кобальта. Мыслима структура, отвечающая только что приведенной формуле (симметричная), а также структура, выражаемая формулой:

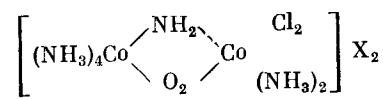
$$\left[\begin{matrix} (H_2O)_2 & \\ (NH_3)_3Co \ldots & NH_2—Co(NH_3)_5 \end{matrix}\right] X_5$$

В этом соединении обе молекулы воды координированы при одном и том же центральном атоме, следствием чего теоретически может быть наличие *цис-транс*-изомерии. Кроме того, можно ожидать более тонких явлений изомерии и для структуры, отвечающей симметричному распределению молекул воды между обоими центральными атомами.

В этом направлении желательны дальнейшие исследования так же, как и в отношении изомерии положения, впервые описанной применительно к соединениям типа:

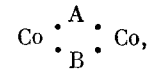


симметричная форма



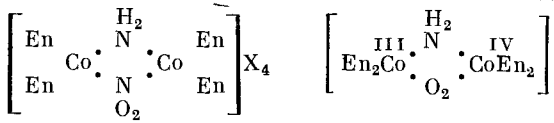
несимметричная форма

Для двухядерных кобальтиаков типа



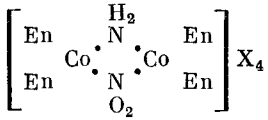
т. е. для соединений, в которых два центральных атома кобальта соединены посредством двух мостиков A и B и в которых остальные координационные места центральных атомов заняты этилендиаминовыми циклами, теория позволяет предвидеть наличие оптической изомерии.

Это, действительно, обнаружено на опыте для соединений



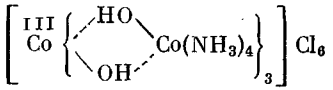
а также и для нескольких других.

В этих соединениях связывающие группы A и B могут быть только в *цис*-положении друг к другу. *Цис-транс*-изомерия здесь невозможна. Оптическая же изомерия имеется, но само явление обнаруживает некоторые характерные особенности, обусловленные именно многоядерностью комплекса. У всех оптически деятельных одноядерных комплексов имеются оптические антиподы и рацемат. В данном же случае благодаря наличию двух центров асимметрии должна существовать еще не способная к расщеплению *мезо*-форма. Соотношения здесь совершенно аналогичны тем, которые характерны для винной кислоты, где также имеются наряду с *d*- и *l*-формой винной кислоты рацемическая форма, поддающаяся расщеплению (виноградная кислота), и форма, недеятельная вследствие внутренней компенсации (мезовинная кислота). Подобное положение удалось действительно констатировать для соединения



Все стереоизомерные формы соответствующих бромидов отчетливо различаются в отношении окраски и кристаллической формы. Так, *мезо*-форма образует крупные желтовато-красные призматические кристаллы, в то время как кристаллы рацемата имеют кубическую форму и окрашены в темно-красный цвет, а кристаллы антиподов характеризуются ланцетообразной формой и оранжево-красной окраской.

Вернеру удалось также осуществить предвидимое на основании октаэдрической модели расщепление четырехядерного комплексного соединения состава

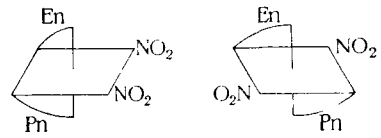


Это соединение представляет собой как бы триэтилендиаминовый комплекс, в котором каждая молекула этилендиамина заменена группой $(OH)_2Co(NH_3)_4$.

В пространственном отношении это соединение может быть представлено как комбинация четырех октаэдров, из которых центральный октаэдр соединен с каждым из трех боковых общим ребром. Связующими группами в данном случае являются OH^-. Расщепление этого соединения интересно в том отношении, что в данном случае мы имеем дело с чисто неорганическим веществом, не содержащим ни одного углеродного атома.

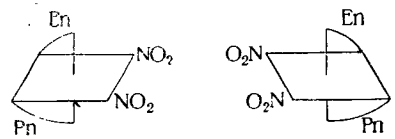
Координационная теория позволяет также разобраться и в тех более сложных случаях, когда в состав комплекса входят компоненты, сами по себе способные к оптической деятельности. Такой случай, например, имеет место при введении в состав комплекса α-пропилендиамина $CH_3CHNH_2CH_2NH_2$ или α-аланина CH_3CHNH_2COOH. В молекулах обоих этих соединений содержится асимметрический атом углерода. Соотношения, характерные для подобных систем, могут быть рассмотрены на примере динитроэтилендиамин-α-пропилендиаминкобальтибромида $[CoEnPn(NO_2)_2]Br$.

Если не считаться со способностью пропилендиамина к оптической деятельности, то указанное комплексное соединение должно было бы существовать в виде двух следующих геометрических изомеров:



цис *транс*

Цис-форма, как не имеющая плоскости симметрии, должна быть способна к расщеплению на антиподы:



Транс-форма же должна быть недеятельной. Но так как пропилендиамин может быть предварительно расщеплен на антиподы, причем в комплекс может быть введена как *d*, так и *l*-форма, то за счет этого обстоятельства число изомеров резко возрастает.

Во-первых, *транс*-$[CoEnPn(NO_2)_2]Br$ также будет активным за счет пропилендиамина и сможет существовать в трех видоизменениях:

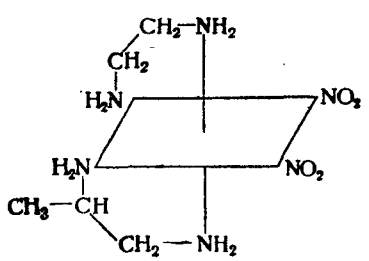
1) *транс*-форма, содержащая *d*-пропилендиамин;
2) *транс*-форма, содержащая *l*-пропилендиамин;

3) рацемическая *транс*-форма, представляющая собой сочетание двух предыдущих в эквимолекулярном соотношении.

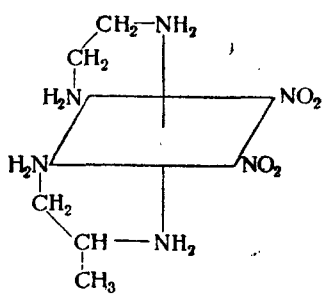
Во-вторых, *цис*-форма будет активной не только за счет кобальта, но и за счет атома углерода пропилендиамина. Учитывая, что кобальт и углерод пропилендиамина могут дать и право- и левовращающую формы, будем иметь следующие комбинации: *d*-Co, *d*-Pn; *d*-Co, *l*-Pn; *l*-Co, *d*-Pn; *l*-Co, *l*-Pn.

Далее, нужно принять во внимание, что ион $[CoEnPn(NO_2)_2]^+$ может дать геометрически изомерные формы не только за счет характера взаимного расположения групп NO_2^-, но также и за счет расположения α-пропилендиамина относительно других заместителей. У α-пропилендиамина обе группы NH_2, с помощью которых он сочетается с центральным атомом, не являются равноценными, так как одна из них связана с группой $-CH_2$, а вторая с $-\underset{|}{CH}-CH_3$. Это обстоятельство не отразится на *транс*-форме, но вызовет удвоение числа оптических изомеров, отвечающих *цис*-форме, так как каждый из них будет существовать в двух видоизменениях (α и β).

Для уяснения строения α- и β-форм представим их следующим образом:



а



β

В случае α-формы группа NH_2, связанная с радикалом $-\underset{|}{CH}-CH_3$, будет находиться в *транс*-положении к группе NO_2^-, а в случае β-формы — в *транс*-положении к группе NH_2 этилендиамина.

Из всего этого видно, что *цис*-форма данного соединения может существовать в виде восьми оптически деятельных изомеров, которые могут дать четыре полных рацемата, т. е. четыре продукта, рацемических и в отношении кобальта и в отношении пропилендиамина, и восемь частичных — рацемических или в отношении кобальта, или в отношении пропилендиамина.

Таким образом, *цис*-форма этого соединения может существовать в виде 20 изомеров, а *транс*- — в виде трех. Замечательно, что теоретически требующиеся изомеры действительно удалось получить

и тем самым дать еще одно веское доказательство плодотворности координационной теории.

В рассмотренном случае комплексный ион содержал только одну молекулу оптически деятельного заместителя. Необходимо отметить, что в общем случае не удается получить на опыте все предвидимые по теории изомеры для комплексных ионов, асимметричных в целом и содержащих оптически деятельные заместители. Это явление, часто называемое стереоспецифичностью, в особенности характерно для комплексов, содержащих более одного оптически деятельного заместителя. Комплексный ион, содержащий три оптически деятельные молекулы с координационной емкостью два, должен был бы существовать в виде восьми оптически деятельных изомеров, которые, комбинируясь, могли бы образовать четыре полных и двадцать четыре частичных рацемата. Если обозначать знак вращения, отвечающий молекулярной асимметрии комплекса в целом, буквами *D* и *L*, а знак вращения, отвечающий координированным заместителям (лигандам или аддендам), соответственно буквами *d* и *l*, то названным оптическим изомерам соответствовали бы символы:

Dddd	*Llll*
Dlll	*Lddd*
Ddll	*Lldd*
Ddll	*Lldd*

Однако, как правило, пока не удавалось выделить комплексные ионы, которые при одном и том же центральном атоме содержали бы противоположные по знаку вращения молекулы одного и того же заместителя. Так, удалось выделить комплексные соли состава $[CoPn_3]X_3$, отвечающие символам *Llll* и *Dddd*, но не *Ldll* или, например, *Dlld*. В случае комплексной соли $[PtPn_3]X_4$ удалось выделить оптические изомеры *Dlll* и *Lddd* (А. П. Смирнов [12]).

В последнее время при тщательном фракционировании солей состава $[Co(l\text{-}Pn)_3]X_3$ Дуайеру [13] удалось получить комплексы, отвечающие символам *Llll* и *Dlll*, причем первый из них получается в гораздо большем количестве. В растворе оба изомера, по-видимому, находятся в равновесии друг с другом, так как при нагревании каждый индивидуальный изомер превращается в смесь обоих изомеров.

По совокупности данных, имеющихся к моменту написания третьего издания этой книги, по-видимому, можно говорить о том, что стереоспецифичность сводится к большей устойчивости одних принципиально мыслимых форм по сравнению с другими. Формы, содержащие при одном и том же центральном атоме право- и левовращающие молекулы одного и того же заместителя, вероятно, могут существовать, но они склонны к диспропорционированию на комплексные ионы, в которых около центрального атома координированы либо *l*-, либо *d*-заместители [14].

Кинетика подобных процессов диспропорционирования, наверное, зависит как от природы центрального иона, так и от природы

оптически деятельного лиганда. Во всяком случае, Бэйлару и его сотрудникам удалось выделить как соли, содержащие ион $[Co(l\text{-Pn})_2d\text{-tart}]^+$, так и соли, заключающие пон $[Co(l\text{-Pn})_2l\text{-tart}]^+$ (где tart означает анион винной кислоты). Соответствующие соли были приготовлены при действии право- или левовращающей винной кислоты на соли $[Co(l\text{-Pn})_2CO_3]X$. Ионассен, Бэйлар и Гуфман [15] показали, что в этих солях правовращающий анион винной кислоты значительно медленнее замещается группами NO_2^- или левовращающим пропилендиамином, нежели левовращающий анион.

В 1959 г. Беннет [16] показал, что константы нестойкости комплексных ионов, содержащих при одном и том же атоме металла оптически деятельный или рацемический заместитель, неодинаковы. Он провел параллельное потенциометрическое титрование щелочью систем из иона Cu^{2+} и *l*-аспарагина, а также иона Cu^{2+} и рацемического аспарагина.

Константа нестойкости, отвечающая процессу

$$Cu(l\text{-Asp})_2 \rightleftarrows Cul\text{-Asp} + l\text{-Asp}$$

при 25° С и ионной силе 0,1 равна $0{,}35 \cdot 10^{-6}$, а соответствующая константа для смешанного комплекса равна $0{,}14 \cdot 10^{-5}$, т. е. «рацемическая» система в данном случае менее устойчива.

Из этих данных можно найти, что разница в свободной энергии образования этих ионов составляет около 1,4 *ккал* на 1 *моль* комплекса.

Согласно Басоло, Юн Ти Чену и Мурману [17], общие константы нестойкости ряда комплексов меди и никеля, содержащих координированные мезоформы бутилендиамина и стильбендиамина больше (т. е. комплексы менее устойчивы), чем аналогичные ионы, содержащие рацемические формы тех же аминов.

Проверка и развитие данных по количественному измерению устойчивости комплексов, содержащих оптически деятельные и недеятельные формы лигандов, представляются чрезвычайно целесообразными.

Очень интересная попытка подойти к объяснению явлений стереоспецифичности была сделана Кори и Бэйларом [18], применившими к рассмотрению геометрии циклических систем конформационный анализ. Как известно, подобный анализ уже получил широкое применение в органической химии. Кори и Бэйлар подчеркивают значительное сходство в геометрических соотношениях, характерных для пятичленных металл-этилендиаминовых циклов и для циклогексана. На рис. 15 изображены две конформационные формы циклогексана: «кресла» и «ванны». Форма «кресла» является более устойчивой (разница в устойчивости отвечает примерно 5,6 *ккал/моль*). Авторы принимают, что для металл-этилендиаминовых циклов также более устойчивой является форма «кресла». Схема расположения атомов в цикле дана на рис. 16.

Из аналогии с системами типа циклогексана следует, что заместители в кольце координированного этилендиамина могут занимать так называемое аксиальное или экваториальное положение (рис. 17).

«Аксиальный» или «экваториальный» характер в особенности сказывается на группах, присоединенных к атомам углерода.

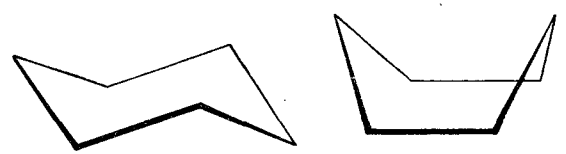


Рис. 15. Две конформационные формы циклогексана: форма «кресла» (слева) и форма «ванны» (справа).

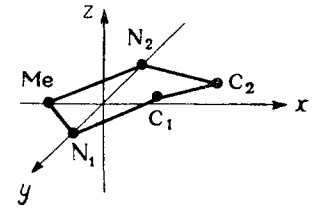


Рис. 16. Схема расположения атомов в металл-этилендиаминовом цикле.

Две формы молекулы этилендиамина (*k* и *k'*), относящиеся как предмет и его зеркальное отображение, представлены на рис. 18.

Интересно, что подобные различия в пространственном расположении атомов значительно менее характерны для пятичленного цикла, образованного α-аминокислотами, так как в этом случае цикл практически можно считать плоским.

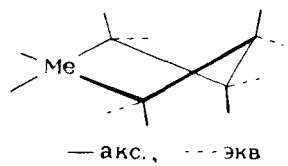


Рис. 17. Схема аксиального (сплошная линия) и экваториального (пунктирная линия) расположения заместителей.

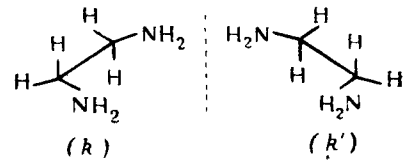


Рис. 18. Две формы молекулы этилендиамина (*k* и *k'*), относящиеся как предмет и его зеркальное отображение.

При переходе к системам, содержащим не один, а два или три металл-этилендиаминовых цикла, необходимо считаться с тем, что каждый из циклов принципиально может иметь конфигурацию *k* или *k'*. Отдельные формы при этом должны различаться по термодинамической прочности.

Если речь идет о плоскостном расположении двух этилендиаминовых циклов в составе ионов $MeEn_2^{n+}$ (где *n*—валентность Me), то могут быть три возможных конформационных структуры: зеркально изомерные и энергетически эквивалентные структуры *kk* и *k'k'* и структура *kk'* (или *k'k*). Соответствующие структуры представлены на рис. 19. Посредством ориентировочного подсчета с учетом взаимодействия протонов в группах NH_2 можно показать, что форма *kk*

примерно в 5 раз устойчивее формы kk'. Если же перейти к комплексам типа $MeEn_3^{n+}$, то здесь при заданной октаэдрической конфигурации возможны четыре формы, а именно kkk, $k'kk$, $k'k'k$ и $k'k'k'$. В этом случае оценить относительную прочность отдельных структур, разумеется, труднее, чем для двух циклов, но все же можно показать, что она неодинакова и что наибольшей прочностью характеризуются формы, в которых связи углерод — углерод примерно параллельны короткой тригональной оси (формы «пар»). Менее устойчивы те формы, в которых связи углерод — углерод расположены под углом к короткой тригональной оси (формы «накл.»). Соответствующие пространственные модели приведены на рис. 20.

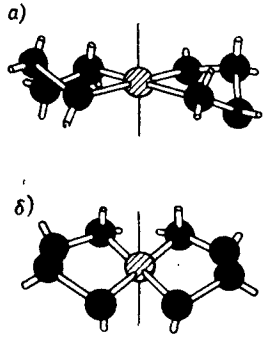


Рис. 19. Конформационные структуры циклов в составе ионов $MeEn_3$: *а* — *kk* и *б* — *kk'* формы.

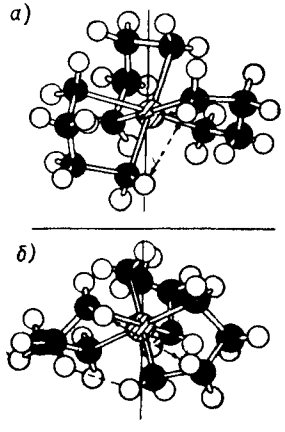
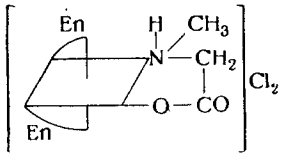


Рис. 20. Более стабильная форма комплекса — *а* («пар») и менее стабильная — *б* («накл.»).

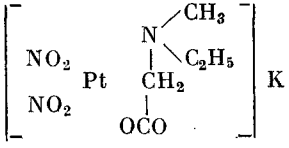
На основе приведенных соображений Кори и Бэйлар смогли дать объяснение ряду описанных случаев стереоспецифичности.

В разделе о координационном числе было, между прочим, подчеркнуто, что явление присоединения аммиака или аминов (а также и других заместителей) к центральному атому может рассматриваться и с точки зрения координации центральным атомом молекул аммиака или амина и с точки зрения дополнения азотом аммиака или амина своего координационного числа до 4 за счет взаимодействия с центральным атомом. Правильность этого взгляда находит веское подтверждение в том факте, что несимметрично замещенные амины могут стать оптически деятельными за счет комплексообразования. Так, оказалось возможным синтезировать саркозиндиэтилендиаминкобальтихлорид, обладающий оптической деятельностью как за счет кобальта, так и за счет азота (Мейзенгеймер [19]). Координационная

формула этого соединения следующая:



Басоло [20] не удалось воспроизвести результат Мейзенгеймера. Однако аналогичный результат был получен Бэйларом и Кублером [21] на примере динитро-N-метил-N-этилглицинплатоата калия



В этом соединении атом азота становится асимметричным за счет координации.

3. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще Пастер указал три основных метода расщепления на оптические антиподы: 1) метод самопроизвольного расщепления, 2) метод биохимического воздействия и 3) метод химического расщепления.

Метод самопроизвольного расщепления состоит в том, что иногда удается разделить антиподы путем кристаллизации, основываясь на различии кристаллической формы обеих модификаций. Если кристаллы достаточно велики и хорошо выражены, то имеется возможность чисто механического их разделения.

Метод биохимического воздействия основан на том, что некоторые микроорганизмы способны с различной скоростью разрушать оба компонента рацемата, благодаря чему и удается отделить модификацию, более устойчивую по отношению к данному микроорганизму.

Наконец, имеющий наибольшее практическое значение третий метод основан на том, что к рацемату добавляется какое-либо активное вещество, способное вступать в реакцию с обоими антиподами. Продукты реакции, не будучи антиподами, могут достаточно отличаться по свойствам, чтобы их можно было разделить. Они могут обладать различной растворимостью, различными температурами плавления, давлением пара и т. п. Наиболее широко применяется реакция взаимодействия рацематов с оптически деятельными кислотами и основаниями. Активные кислоты используют для

расщепления солей, содержащих рацемические катионы, а активные основания — для расщепления соединений, содержащих рацемические анионы.

Метод этот является важнейшим и применительно к области комплексных соединений. В качестве оптически деятельных реактивов обычно берут: для расщепления катионных комплексов *d*-винную кислоту и ее соли, а также производные *d*-камферсульфоновой и *d*-бромкамферсульфоновой кислот, для расщепления анионных комплексов — соли хинина, стрихнина, цинхонина, бруцина и ряда других алкалоидов, а также соли с оптически деятельными комплексными катионами.

Разумеется, кроме названных могут применяться и другие активные кислоты и основания.

Первое удачное расщепление было осуществлено при взаимодействии *цис*-$[CoEn_2NH_3Cl]Cl_2$ с *d*-бромкамферсульфонатом серебра. Фильтрат после отделения хлорида серебра был оставлен для кристаллизации. Из него последовательно выделились две фракции кристаллов, различавшиеся как по растворимости, так и по окраске и кристаллической форме. Обе фракции были собраны отдельно и путем обработки минеральной кислотой переведены в соли, не заключающие оптически деятельного аниона. Полученные таким образом соли и представляют собой антиподы. В случае количественного разделения они должны показывать равное по величине и противоположное по знаку вращение. В данном случае в первую очередь выпадает более труднорастворимая комбинация правовращающего антипода комплекса с *d*-бромкамферсульфоновой кислотой (символ комбинации *Dd*). Таким же символом характеризуются более труднорастворимые комбинации и в случае расщепления с помощью *d*-бромкамферсульфонатов комплексных солей $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$, $[CoEn_2(NO_2)_2]X$, $[CoEn_3]X_3$ и др.

При расщеплении соединений $[CoEn_2(SCN)Cl]X$, $[RhEn_3]X_3$, $[CoEn_2Cl_2]X$ и т. д. выпадающие в первую очередь более труднорастворимые комбинации характеризуются символом *Ld*.

Эти данные очень важны для рассмотрения вопроса о связи между знаком вращения и пространственной конфигурацией комплекса (стр. 157 и сл.).

Кроме взаимодействия с производными оптически деятельных кислот и оснований для расщепления могут применяться и другие реакции, в которых рацематы подвергаются воздействию активного вещества. Так, можно представить себе возможность разделения антиподов посредством: 1) растворения рацематов в оптически деятельных средах, 2) избирательной адсорбции на активных адсорбентах, 3) взаимодействия с оптически активным веществом, вступающим в комплекс и т. п.

В 1931 г. Пфейффер и Квель [22] описали своеобразный эффект индуцированной оптической активности. Если добавлять к водному

раствору шестиводного β-камферсульфоната цинка 3 *моль* *o*-фенантролина или соответственно 3 *моль* α,α′-дипиридила (считая на 1 *моль* соли цинка), то наблюдается значительное уменьшение вращения. Если проделать тот же опыт, взяв вместо β-камферсульфоната шестиводный бромкамферсульфонат цинка, то также наблюдается аналогичный эффект с той разницей, что имеет место повышение вращения. Подобное же явление происходит и при действии *o*-фенантролина или α, α′-дипиридила на цинковую соль хинной кислоты. Активирование цинкового комплекса может быть достигнуто также добавлением *o*-фенантролина к эквимолекулярному раствору хлоргидрата цинхонина и сульфата цинка, а также к раствору $ZnSO_4$ и сульфата стрихнина. Изменение вращения происходит лишь при добавлении *o*-фенантролина и α,α′-дипиридила, т. е. молекул, дающих с ионом цинка асимметрические комплексы. 20 лет спустя Дуайер, О'Дуайер и Диарфас [23] открыли интересное явление, названное ими конфигурационной активностью. Явление состоит в том, что активность оптических антиподов в растворе меняется неодинаково при добавлении оптически деятельных ионов. Это сказывается на растворимости оптических изомеров, на величине редокс-потенциалов соответствующих систем и на скорости рацемизации. По Дуайеру, растворимости *d*- и *l*-$[Ru(o\text{-}Ph)_3](ClO_4)_2$ в воде и в растворах неактивных солей одинаковы. Однако в 2% растворе и в растворах неактивных солей одинаковы. Однако в 2% растворе *d*-тартрата калия, натрия растворимости *d*- и *l*-комплекса равны соответственно 0,219 и 0,225 *г*/100 *мл* растворителя. В 1% растворе *d*-бромкамферсульфоната аммония соответствующие величины равны 0,237 и 0,240 *г*/100 *мл* растворителя. Это явление было использовано для получения оптически деятельных фракций $[NiDp_3]I_2$ и $[RuDp_3]I_2$ из растворов, содержавших бромкамферсульфонат аммония. Тот же принцип дал возможность активировать рацемический триацетилацетонатокобальт посредством экстрагирования из раствора, содержавшего оптически деятельный $[CoEn_3]I_3$.

Дуайер считает, что эффект Пфейффера — Квеля является частным случаем конфигурационной активности. Суть эффектов Дуайера, Пфейффера, а также Дэлепина — Шаронна (метод частичных рацематов, см. стр. 161), по-видимому, состоит в своеобразном взаимодействии оптически деятельных веществ в растворе. В случае влияния оптически деятельных анионов на свойства оптически деятельных катионов (или наоборот) такое взаимодействие может выражаться в ассоциации, действительно обнаруженной в ряде систем Брэстедом [24] и Лэндисом [25].

Труднее представить себе характер взаимодействия ионов с нейтральными частицами (например, при упомянутом выше экстракционном расщеплении триацетилацетонатокобальта) и тем более взаимодействия одноименно заряженных частиц. Однако, поскольку данные опыта указывают на наличие такого взаимодействия, необходимо продолжать исследования в этом направлении.

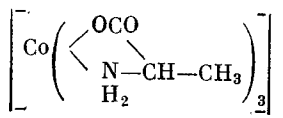
В 1935 г. для расщепления комплексов была успешно применена адсорбция мелкораздробленным кварцем [26]. Помещая порошок раздробленного кварца в раствор испытуемого соединения, можно было констатировать преимущественную адсорбцию одного из антиподов. Так, *d*-кварц адсорбирует *l*-$[CoEn_3]Br_3$, *d*-$[CoEn_2NH_3Cl]Br_2$, *d*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$, *d*-$[Co(C_2O_4)_3]K_3$, *d*-$[Co\{Co(NH_3)_4(OH)_2\}_3]Cl_6$.

Изучение соотношения между знаком вращения легче адсорбируемого антипода и знаком вращения адсорбента представляет крупнейший интерес, в связи с уже упомянутым вопросом о связи между знаком вращения и пространственной конфигурацией комплекса. Указанный адсорбционный метод ценен еще и в том отношении, что он может применяться для расщепления комплексов, относящихся к категории неэлектролитов и тем самым не могущих быть активированными при посредстве солей оптически деятельных кислот и оснований.

В 1954—1956 гг. Кребс [27] и его сотрудники довольно широко использовали для расщепления рацемических комплексов адсорбцию на крахмале. Рацематы адсорбировались в колонке с крахмалом из концентрированных водных растворов с последующей преимущественной десорбцией одной из оптически деятельных форм посредством промывания водой, кислотой или раствором электролита. Так же, как и при применении кварца, обычно удавалось достичь лишь частичного разделения. Среди комплексов, расщепленных этим путем, между прочим, имеется α-форма $CoGl_3$ (фиолетовый дигидрат).

Очень интересным, но также требующим дальнейшего углубленного изучения методом активирования является метод, основанный на взаимодействии неактивных соединений с оптически активными группами, способными вступать в комплекс.

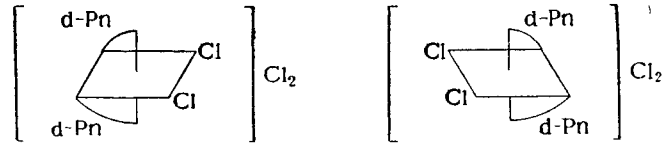
Подобные явления наблюдались при взаимодействии $Co(OH)_3$ с право- или левовращающим аланином, приводящем к получению активных как по аланину, так и по кобальту соединений состава



а также при взаимодействии $H_2[PtCl_6]$ с *d*- или *l*-пропилендиамином, причем получаются обладающие очень большой величиной вращения соединения $[Pt(d\text{-}Pn)_3]Cl_4$ и $[Pt(l\text{-}Pn)_3]Cl_4$. Они оказываются неспособными к дальнейшему расщеплению при помощи оптически деятельных кислот и, судя по этому и по характеру вращательной дисперсии, являются активными и в отношении координированного пропилендиамина и в отношении комплекса в целом.

Механизм подобных случаев активирования, по-видимому, основан на том, что оба компонента промежуточно образующихся рацематов с неодинаковой скоростью реагируют с остающимися в растворе оптически деятельными молекулами.

Так, при действии право- (или лево-) вращающего пропилендиамина на $H_2[PtCl_6]$ первично могут образоваться соединения $[Pt\,d\text{-}PnCl_4]$ и $[Pt(d\text{-}Pn)_2Cl_2]Cl_2$. Второе из этих соединений должно, согласно октаэдрической схеме, представлять собой следующую рацемическую смесь:



Если скорость взаимодействия этих антиподов с третьей молекулой *d*-пропилендиамина неодинакова, то тем самым создаются условия для преимущественного образования одного из стереоизомеров. Так как различие в скоростях реакций может быть иногда и очень небольшим, то вряд ли этот метод имеет универсальное значение.

Помимо уже упомянутых методов расщепления, нужно указать, что еще в 1930 г. В. Куну [28] удалось экспериментально подтвердить уже давно высказанную Пастером идею о возможности расщепления рацематов под влиянием облучения циркулярно поляризованным светом. Кун смог таким путем осуществить частичное расщепление рацемической азидопропионовой кислоты. Имеется указание [26], что таким же методом можно частично расщепить в водном растворе и $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Однако со времени упомянутой работы никаких новых примеров использования этого крайне интересного метода расщепления в литературе не было.

4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СОСТАВОМ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мы уже ознакомились с вытекающими из октаэдрической модели условиями проявления оптической активности соединением, содержащим комплексный ион с к. ч. 6. Однако как для органических, так и для комплексных соединений еще не удалось найти в окончательном виде соотношений, связывающих природу заместителей при асимметрическом атоме с величиной вращения. Октаэдрическая модель дает нам совершенно четкие критерии возможности появления у данного соединения, содержащего комплексный ион с к. ч. 6, оптической деятельности. Однако она не дает никаких указаний на величину вращательной способности.

Вопрос об установлении определенных закономерных соотношений между составом и строением комплексных соединений и

характером присущей им вращательной способности является весьма сложным. Нельзя даже пытаться вывести какие-нибудь закономерности на основании только лишь сопоставления экспериментального материала. Дело в том, что величины молекулярного вращения разных комплексов, найденные даже для одной и той же длины волны примененного света, вообще говоря, не являются сравнимыми между собой без учета хода кривых так называемой вращательной (ротационной) дисперсии.

Большинство бесцветных оптически деятельных соединений показывает так называемую нормальную вращательную дисперсию, т. е. величина угла вращения закономерно возрастает с уменьшением длины волны луча (по мере перехода от красной к фиолетовой части спектра). Дисперсионные коэффициенты * для этого класса веществ обычно лежат в пределах 1,8—2,0. Аномальная вращательная дисперсия соответствует тем случаям, когда вращательно дисперсионная кривая, выражающая зависимость между длиной волны λ и углом вращения $[\alpha]$, имеет максимум или проходит через нуль, или если углы $[\alpha]$ убывают с уменьшением λ. Как величина вращения, так и величина дисперсионного коэффициента для веществ, обнаруживающих аномальную вращательную дисперсию, в сильной степени зависят от внешних факторов (температуры, природы растворителя и т. д.).

Первые примеры аномальной дисперсии были открыты еще Био, который объяснил это явление тем, что находящееся в растворе деятельное вещество не является химически однородным. На примере правовращающей камфоры и левовращающего терпентинного масла Био показал, что два вещества, обладающие порознь нормальной вращательной дисперсией, могут при смешении дать в результате суперпозиции аномально вращающую смесь. Для того чтобы подобное явление могло иметь место, необходимо только, чтобы для одной и той же длины волны величины вращения обоих компонентов смеси различались по абсолютной величине и по знаку. Случаи аномальной дисперсии, в которых аномалия объясняется неоднородностью активного вещества, относятся к так называемому типу Био. Впоследствии Л. А. Чугаеву удалось получить синтетическим путем соединения, в которых аномалия типа Био реализована внутри самой молекулы.

Для нас сейчас, однако, более важным представляется другой тип аномальной вращательной дисперсии, наблюдающийся у окрашенных соединений, обладающих полосами поглощения в видимой части спектра. У таких соединений дисперсионная кривая проходит через максимум в непосредственном соседстве с полосой поглощения. Этот тип аномальной дисперсии был в 1896 г. открыт французским физиком Коттоном и получил в литературе наименование *эффекта Коттона* [29].

* Т. е. отношения $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ (где $[\alpha]_F$ и $[\alpha]_C$ — углы вращения для линий F и C).

Поскольку большинство подвергшихся оптическому активированию комплексных соединений окрашено в видимой части спектра, для них характерен коттоновский тип аномальной дисперсии. Это обстоятельство и затрудняет непосредственное сравнение вращательной способности отдельных комплексов. Чтобы продемонстрировать зависимость величины вращения от длины волны применяемого света для окрашенных комплексов, приведем соответствующие данные для $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$:

$$[\alpha]_C = -26{,}4°; \quad [\alpha]_D = 0{,}0°; \quad [\alpha]_F = +114°$$

Очевидно, что одно и то же соединение в зависимости от длины волны применяемого света может быть левовращающим, правовращающим и даже не вращающим. Так как окраска комплексов, содержащих разные центральные атомы, может весьма сильно различаться, то понятно, что непосредственное сравнение величин вращения не может привести к большему, чем к установлению сильной зависимости вращательной способности от природы центрального атома. Приводим данные молекулярного вращения $[M]_D$ для триоксалато-комплексов различных металлов:

	$[M]_D$		$[M]_D$
$(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]$	80°	$K_3[Co(C_2O_4)_3]$	~ 10 000°
$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	874°	$K_3[Ir(C_2O_4)_3]$	16 230°

Огромные колебания в величине вращения здесь могут быть еще частично обусловлены тем, что соответствующие комплексы сравнительно быстро претерпевают в растворе различные изменения. Менее сильно различающиеся по окраске и более устойчивые в растворе комплексы триэтилендиаминового типа показывают значительно меньшие колебания величины вращательной способности:

	$[M]_D$		$[M]_D$
$[CrEn_3]I_3$	379°	$[IrEn_3](NO_3)_3$	320°
$[CoEn_3]Br_3$	600°	$[PtEn_3]Cl_4$	491°
$[RhEn_3]I_3$	350°		

Примером влияния природы координированных заместителей на величину вращения могут служить следующие значения молекулярного вращения:

	$[M]_D$		$[M]_D$
$\left[CoEn_2\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right]X$	145°	$\left[CoEn_2\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}\right]X_2$	172°
$\left[CoEn_2\begin{matrix}NO_2\\H_2O\end{matrix}\right]X_2$	165°	$\left[CoEn_2\begin{matrix}NH_3\\Br\end{matrix}\right]X_2$	180°
$\left[CoEn_2\begin{matrix}NH_3\\H_2O\end{matrix}\right]X_3$	392°	$[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$	172°

В данном случае колебания относительно невелики, но все же они указывают на некоторую зависимость вращения и от природы даже очень просто построенных заместителей.

Работы И. И. Черняева [30] по оптически деятельным производным четырехвалентной платины дали некоторый материал для выяснения влияния пространственного расположения одних и тех же заместителей на величину вращательной способности. Это удалось сделать на примере соединений состава $[PtEnNH_3NO_2Cl_2]Cl$ и $[PtEnCH_3NH_2NO_2Cl_2]Cl$, так как некоторые изомеры этих соединений совмещают геометрическую изомерию с асимметрическим строением. Оказалось, что геометрическая изомерия, т. е., иначе говоря, перестановка заместителей около центрального атома, очень сильно отражается на величине, знаке вращения и коэффициенте вращательной дисперсии соответствующих оптически деятельных соединений.

Суммируя все сказанное, можно полагать, что величина оптической активности, характеризующая степень асимметрии комплекса, зависит как от природы центрального атома и общего характера внутренней координационной сферы, так и от природы и взаимного расположения координированных заместителей.

Количественные зависимости здесь несомненно смогут быть установлены лишь на базе общей теории оптической активности. Подобные теории в настоящее время с успехом разрабатываются разными исследователями.

В основе наиболее развитой теории В. Куна лежит идея о количественной связи между полосами поглощения существующего соединения и величиной вращательной способности, т. е. идея, представляющая собой дальнейшее развитие и обобщение эффекта Коттона. Здесь невозможно подробно рассматривать эту теорию, а также работы некоторых других авторов в этом направлении [31]. Укажем лишь, что, по-видимому, каждая полоса поглощения, свойственная компонентам соединения, имеет свою долю участия в определении общей величины вращения. Особенно крупную роль играют при этом иногда даже очень слабые полосы в области видимого спектра и в близкой ультрафиолетовой области.

Из сказанного ясно, насколько важны дальнейшие исследования в области детального изучения кривых вращательной дисперсии оптически деятельных соединений. Во многих случаях это изучение уже и сейчас позволяет делать весьма существенные выводы относительно соотношений, господствующих в недрах комплексных ионов.

Так, по характеру кривой вращательной дисперсии соединения $[CoAn_3]$ можно было прийти к заключению, что это соединение активно не только в отношении оптически деятельного заместителя, в данном случае аланина, но и в отношении центрального атома. Подобный вывод основывается на следующих установленных в настоящее время закономерностях относительно вращательной дисперсии комплексов.

1. Насколько можно судить на основании имеющихся данных, комплексные соединения, неактивные в смысле молекулярной асимметрии и лишь содержащие оптически деятельные заместители, неокрашенные в области видимого спектра, показывают нормальные кривые вращательной дисперсии, хотя бы сами комплексы были окрашены за счет полосы поглощения, присущей центральному атому *.

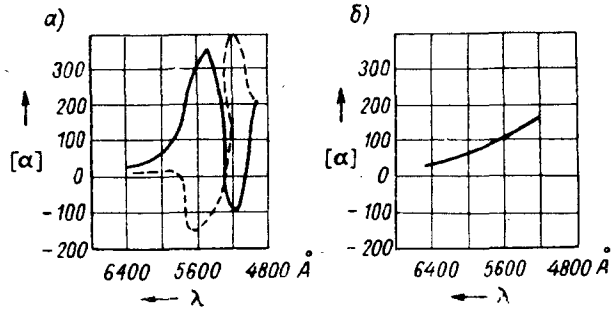


Рис. 21. Кривые вращательной дисперсии для соединений состава $[CoEnl\text{-}Pn(NO_2)_2]X$:

а — аномальная кривая; *б* — нормальная кривая.

Это видно, например, из того, что *транс*-$[CoEnd\text{-}Pn(NO_2)_2]$ или *транс*-$[CoEnl\text{-}Pn(NO_2)_2]X$ не показывают аномальной вращательной дисперсии, в противоположность антиподам соответствующих *цис*-соединений. Примеры кривых вращательной дисперсии для соединений состава $[CoEnl\text{-}Pn(NO_2)_2]X$ показаны на рис. 21. На нем изображены диаграммы зависимости величин угла вращения $[\alpha]$ от длины волны λ.

2. Комплексные соединения, содержащие активный центральный атом и окрашенные в области видимого спектра, обнаруживают аномальную вращательную дисперсию. Если подобные соединения содержат еще активный заместитель, то это обстоятельство вследствие наложения вращений еще усугубляет аномальный характер дисперсионной кривой.

3. Комплексные соединения, содержащие активный центральный атом, но неокрашенные в области видимого спектра, могут не показывать аномалии дисперсии в области видимого спектра.

---

* По данным Лифшица [32], оптически деятельный координированный заместитель может вызвать эффект Коттона в том случае, когда асимметрический атом заместителя *непосредственно* связан с неактивным центральным атомом в составе кольчатой группировки.

4. Комплексные соединения, содержащие активный центральный атом и активный заместитель, могут показывать аномальную вращательную дисперсию, хотя бы они не были окрашены в видимом спектре.

5. ПРЕВРАЩЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ДЕЯТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

Многие оптически деятельные комплексные соединения, переходя в раствор, показывают изменение величины вращения во времени. Чаще всего эти изменения в конце концов приводят к инактивации комплекса.

В отношении легкости наступления инактивации разные комплексы ведут себя по-разному, причем определяющим фактором в данном случае является прочность связи составных частей комплексного ядра. Так, характеризующиеся вообще большой устойчивостью в отношении воздействия реагентов соли состава $[CoEn_3]X_3$ могут подвергаться длительному выпариванию с концентрированной солянной или бромистоводородной кислотой без какого-либо изменения в величине вращательной способности. Соли состава $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$ также устойчивы, хотя и в меньшей степени. Они выдерживают непродолжительное нагревание в растворе до 50—80° С. Весьма устойчивы в растворе также соли $[CoEn_2(NO_2)_2]X$.

Соль $[CoEn_2NO_2(SCN)]Cl$ показывает очень медленно идущее уменьшение первоначального вращения. При комнатной температуре через 4 месяца после приготовления раствора величина вращения составляет 25% первоначальной. К числу чрезвычайно устойчивых комплексов должны быть также отнесены триэтилендиаминовые комплексы Pt (IV), вращение которых в растворе практически не меняется во времени. Менее устойчивые производные хрома $[CrEn_3]X_3$ соответственно обнаруживают и большую чувствительность оптической активности к воздействию внешних факторов. На холоду их активность меняется очень медленно, однако она быстро падает уже при умеренном нагревании.

Комплексы, содержащие относительно лабильно связанные группы, инактивируются гораздо быстрее.

Так, соль $\left[CoEn_2\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$, показывающая относительно быстрое нарастание молекулярной электропроводности во времени за счет процесса, выражаемого уравнением

$$\left[CoEn_2\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl + H_2O \longrightarrow \left[CoEn_2\begin{matrix}NO_2\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_2$$

показывает и быстро идущее изменение величины вращения.

При этом сначала наблюдается заметное увеличение вращения, а затем его постепенное спадание, приводящее к полной инактивации. Удалось показать, что в данном случае первоначальное повышение вращения связано именно с образованием аквосоли $[CoEn_2NO_2H_2O]Cl_2$, а уже эта соль в дальнейшем постепенно инактивируется. Быстрая инактивация наблюдается также у солей $[CoEn_2Cl_2]X$, $[CrEn_2Cl_2]X$, $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]$, $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$ и вообще у соединений с непрочной внутренней координационной сферой независимо от того, относятся ли они к категории гексаминов, пентаминов, тетраминов, триаминов, гексацидосолей или какой-либо другой. Мы здесь сознательно пользуемся термином «инактивация» вместо «рацемизация».

Дело в том, что потеря веществом оптической активности может происходить разными путями. Под истинной рацемизацией надлежит понимать процессы, когда исходное оптически деятельное вещество превращается в оптический антипод с последующим образованием рацемата. О предположительном механизме таких процессов скажем несколько ниже. Однако некоторые оптически деятельные соединения, например *цис*-кобальтиаки диэтилендиаминового ряда, могут утратить оптическую активность и за счет перегруппировки в неактивную *транс*-форму. В последнем случае инактивация будет необратимой в том смысле, что продукт инактивации не сможет быть вновь активирован. Как истинная рацемизация, так и только что упомянутая изомеризация связаны с глубоким изменением пространственной структуры комплекса.

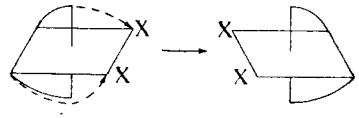
Механизм явления инактивации, по-видимому, сводится к тому, что заместители, соединенные с центральным атомом, связаны с ним не абсолютно прочно. Не только кислотные остатки или координированные молекулы типа H_2O или NH_3 хотя бы в некоторой степени способны отрываться от центрального атома, но, поскольку можно судить по имеющимся в нашем распоряжении данным, и циклические заместители способны показывать явление размыкания кольца. При этом из соображений, основанных на теории вероятности, следует, что размыкание цикла должно происходить не сразу в обеих точках, а только в одной. Наполовину разомкнувшийся циклический заместитель остается в то же время в связи с центральным атомом. Обратное замыкание цикла должно произойти не обязательно на старом месте. Свободный «хвост» циклического заместителя может замкнуться на какое-нибудь в данный момент освободившееся координационное место или просто вытеснить какой-либо слабо связанный заместитель.

А так как в комплексах кобальта такие кислотные остатки, как хлор или бром, а также молекулы воды удерживаются относительно непрочно (во всяком случае, как мы уже знаем из предыдущего, значительно менее прочно, чем группа NO_2^-), то естественно, что процессы

перестройки внутренней сферы, приводящие к инактивации, легче протекают именно в комплексах соответствующего типа.

Разумеется, первый акт процесса, ведущего к инактивации, а именно одностороннее размыкание цикла, может произойти (и несомненно происходит) также и в прочных комплексах типа $[CoEn_3]X_3$ или $[CoEn_2(NO_2)_2]X$. Однако второй акт — замыкание на новом месте — затруднен прочностью связи остальных координированных групп.

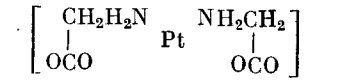
Не все циклы одинаково прочны. Так, этилендиаминовый цикл гораздо прочнее, чем, например, цикл, образованный группой $C_2O_4^{2-}$ или еще более слабой в этой отношении группой CO_3^{2-}. Поэтому комплексы, содержащие менее прочные, легче размыкающиеся циклы, более склонны к рацемизации. Описанный здесь механизм рацемизации может быть изображен с помощью следующей схемы:



d-соединение *l*-соединение

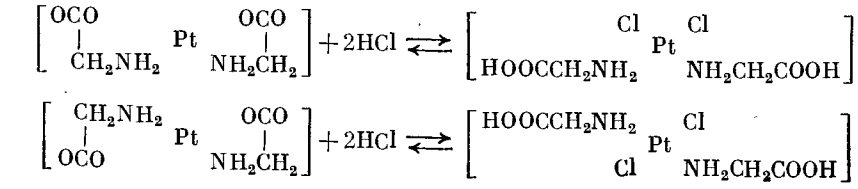
Рацемизация наступит тогда, когда половина исходного комплекса претерпит перегруппировку.

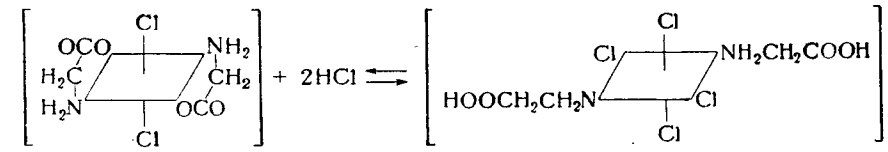
Сделанное предположение о размыкании циклов опирается на весьма значительный экспериментальный материал. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын [33] показали, что пятичленные гликолевые циклы в соединениях типа

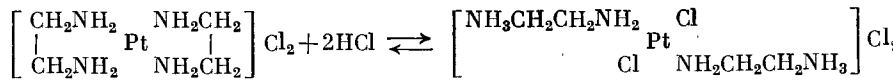


легко размыкаются под действием кислот, причем цикл рвется в месте связи COO-группы с металлом. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн [34] установили, что подобные процессы характерны и для производных Pt(IV). Дру [35] и его сотрудники нашли, что аналогичный процесс размыкания наблюдается и на этилендиаминовых производных. Так, под действием соляной кислоты соединение $[PtEn_2]Cl_2$ переходит в соединение $[Pt(EnH)_2Cl_2]Cl_2$.

В развернутом виде превращения, наблюденные А. А. Гринбергом, Б. В. Птицыным и Л. М. Волштейном, а также Дру, могут быть представлены следующим образом:





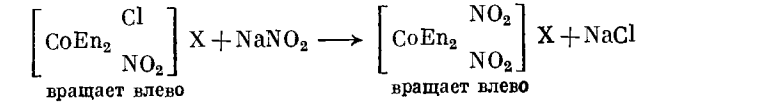


В указанных относительно жестких условиях процессы одностороннего размыкания циклов проходят практически до конца. Естественно, что без специального добавления кислот эти процессы будут идти гораздо медленнее, но важна принципиальная возможность их протекания.

Прафулла Чандра Раи и Датт [36], изучая кинетику рацемизации комплексного иона $[Co(Bg)_3]Cl_3$ (где Bg — бигуанид), высказали мысль о том, что рацемизация может произойти и без размыкания циклов. Они допускают, что нормально построенный октаэдрический комплекс при сообщении ему энергии активации может претерпеть изменение конфигурации и перейти в метастабильное состояние. Это метастабильное состояние они представляют себе в виде искаженного октаэдра. При возвращении в «невозбужденное» состояние с одинаковой вероятностью возникают оба стереоизомера и, следовательно, наступает рацемизация.

Рассмотрим своеобразные явления, наблюдающиеся при попытках превращения одних оптически деятельных соединений в другие посредством реакций двойного обмена. Прежде всего укажем, что реакции взаимной замены кислотных остатков или металлов, находящихся во внешней координационной сфере, как правило, протекают без существенных изменений вращения комплекса. Однако замена радикалов, находящихся в пределах внутренней координационной сферы, часто отражается на вращательной способности. Так, иногда исходный левовращающий комплекс дает продукт реакции, характеризующийся правым вращением или оказывающийся вообще неактивным.

Весьма часто перемена знака вращения и рацемизация сопутствуют друг другу. Приведем некоторые примеры. Соли состава $\left[CoEn_2\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}\right]X$ при действии $NaNO_2$ и KSCN гладко переходят в соответствующие соединения $[CoEn_2(NO_2)_2]X$ и $\left[CoEn_2\begin{matrix}NCS\\NO_2\end{matrix}\right]X$, причем знак вращения сохраняется. Так



вращает влево вращает влево

и соответственно

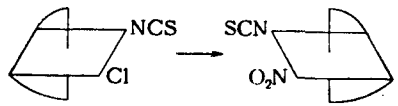
$$\underset{\text{вращает влево}}{\left[CoEn_2\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}\right]X} + KSCN \longrightarrow \underset{\text{вращает влево}}{\left[CoEn_2\begin{matrix}NCS\\NO_2\end{matrix}\right]X} + KCl$$

Однако при взаимодействии левого или правого антипода $\left[CoEn_2\begin{matrix}NCS\\Cl\end{matrix}\right]X$ с $NaNO_2$ получаются противоположно вращающие соли $[CoEn_2(NCS)NO_2]X$, к которым примешана также недеятельная форма.

Точно так же из d-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ при действии $(NH_4)_2C_2O_4$ получается l-$[CoEn_2C_2O_4]Cl$, а из левого антипода дихлородиэтилендиаминкобальтихлорида — правый антипод $[CoEn_2C_2O_4]Cl$. И этот процесс также сопровождается частичной рацемизацией. В еще большей степени рацемизация происходит при взаимодействии активного $[CoEn_2Cl_2]Cl$ с K_2CO_3, приводящем к образованию $[CoEn_2CO_3]Cl$. Наряду с рацематом образуются и активные формы $[CoEn_2CO_3]Cl$.

Весьма любопытно, что наличие или отсутствие перемены знака вращения (инверсии) может наблюдаться в зависимости от природы карбоната, применяемого для замены внутрисферных атомов хлора в соединении $[CoEn_2Cl_2]Cl$, и даже в зависимости от условий ведения реакции с одним и тем же реагентом. Так, если действовать на левовращающий антипод l-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ карбонатом калия, то в относительно разбавленном растворе получается правовращающий антипод d-$[CoEn_2CO_3]Cl$. Если смешать l-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ с большим избытком карбоната калия и затем добавить немного воды, то получается антипод $[CoEn_2CO_3]Cl$ с левым вращением. Точно так же правый или левый продукт (а заодно и рацемат) получается, если действовать карбонатом серебра на l-$[CoEn_2Cl_2]Cl$, варьируя условия ведения реакции.

Пытаясь объяснить эти сложные процессы, нужно иметь в виду следующее. Превращение левовращающего вещества в правовращающее может быть связано с изменением пространственной конфигурации соединения, т. е. с вальденовским обращением. С этой точки зрения описанная при взаимодействии $[CoEn_2Cl(NCS)]X$ с $NaNO_2$ инверсия может быть изображена следующей схемой:



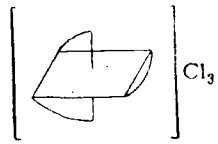
l-антипод *d-антипод*

Возможность действительного изменения пространственной конфигурации комплекса при реакциях замещения, затрагивающих центральный атом, доказывается, с одной стороны, тем, что при

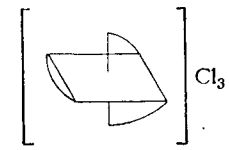
подобных реакциях происходят также процессы рацемизации, которые обязательно должны быть связаны с изменением пространственной конфигурации, а с другой, — тем, что при подобных реакциях (глава I) весьма часто наблюдаются и взаимные превращения *цис-транс*-изомеров. При таких превращениях наличие или отсутствие изменения конфигурации может быть в ряде случаев строго доказано.

Однако возможно и другое. Вернер полагает, что знак вращения отнюдь не определяет однозначно абсолютную пространственную конфигурацию комплекса.

Если, например, условно обозначить пространственную конфигурацию левовращающего антипода $[CoEn_3]Cl_3$ символом

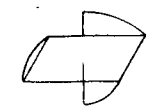


а правовращающего антипода символом

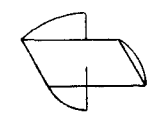


то это вовсе не означает, что пространственная конфигурация антиподов $[RhEn_3]Cl_3$ или какого-либо другого, могущего быть активированным комплекса также соответствует приведенным символам.

В частности, применительно к $[RhEn_3]Cl_3$ он считал, пользуясь теми же условными обозначениями, что имеют место обратные соотношения, т. е. что левовращающему антиподу соответствует конфигурация



а правовращающему



С этой точки зрения изменение знака вращения может и не быть связано с вальденовским обращением.

Решение вопроса о наличии или отсутствии изменения конфигурации в каждом отдельном случае, следовательно, требует применения дополнительных методов исследования. Одного изменения знака вращения недостаточно для суждения о том, произошло ли вальденовское обращение или нет.

Возникает вопрос, имеются ли в нашем распоряжении какие-либо методы для определения абсолютной пространственной конфигурации? Вернер полагал, что к решению вопроса можно подойти путем сопоставления символов труднорастворимых комбинаций, получающихся при расщеплении разных рацематов с помощью одного и того же оптически деятельного реактива.

Так, при расщеплении с помощью производных *d*-бромкамферсульфоновой кислоты соли $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}\right]X$ наиболее труднорастворимой комбинацией, кристаллизующейся в первую очередь, оказывается комбинация *право*вращающего антипода с *d*-бромкамферсульфонатом, т. е. комбинация, обозначаемая символом *Dd* или $+\!+$.

Если производить ту же операцию с солью $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NCS \\ Cl \end{matrix}\right]X$, то наиболее труднорастворимой оказывается, наоборот, комбинация *Ld* или $-\!+$.

Отсюда Вернер делает вывод, что пространственная конфигурация *правого* антипода соли $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}\right]X$ соответствует пространственной конфигурации *левого* антипода $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NCS \\ Cl \end{matrix}\right]X$.

Подтверждение этого вывода он видит в том, что при действии на правый антипод $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix}\right]X$ роданидом калия и на левый антипод $\left[CoEn_2 \begin{matrix} NCS \\ Cl \end{matrix}\right]X$ нитритом натрия из обоих рядов получается правовращающая соль.

Основываясь на подобных фактах, Вернер [37] сформулировал правило, согласно которому все антиподы, дающие с данным реактивом наиболее труднорастворимую комбинацию, обладают одинаковой абсолютной пространственной конфигурацией независимо от знака вращения. Именно на основе этого правила он и пришел к заключению, что абсолютные конфигурации $[CoEn_3]Cl_3$ и $[RhEn_3]Cl_3$ прямо противоположны друг другу.

Правило Вернера говорит о соответствии или несоответствии пространственной конфигурации разных оптически деятельных комплексных ионов, но, разумеется, оставляет открытым вопрос о том, отвечают ли лево- и правовращающим антиподам $[CoEn_3]Cl_3$ условные символы, приведенные выше, или же эти символы должны быть перевернуты.

Только что приведенное правило высказано весьма смело, но не вполне строго обосновано. Ввиду чрезвычайной важности затронутого вопроса оно привлекло к себе пристальное внимание исследователей и стало отправной точкой для ряда новых работ, весьма интересных, но еще требующих дальнейшего продолжения. Вопрос интересен тем, что в случае правильности этой гипотезы можно было бы судить об отсутствии или наличии в каждом частном случае вальденовского обращения.

Иегер [38] изучал кристаллографически рацематы и антиподы триэтилендиаминовых солей кобальта и родия. Он нашел, что эти соли вполне изоморфны, так что ион $[RhEn_3]^{3+}$ может в решетке эквивалентно замещать ион $[CoEn_3]^{3+}$. Если же кристаллографически сравнить выпадающие в первую очередь более труднорастворимые тартраты ионов $[RhEn_3]^{3+}$ и $[CoEn_3]^{3+}$, то оказывается, что здесь нет не только изоморфизма, но даже и черт сколько-нибудь близкой аналогии.

На этом основании Иегер высказался против вернеровского предположения.

Вопрос получил новое освещение в интересной работе Дэлепина и Шаронна [39]. Исходя из того, что, согласно Вернеру, *d*-$[CoEn_3]^{3+}$ имеет ту же конфигурацию, что и *l*-$[RhEn_3]^{3+}$, авторы сделали попытки получить оптически деятельные частичные рацематы путем взаимодействия одноименно вращающих бромидов *l*-$[RhEn_3]Br_3$ и *l*-$[CoEn_3]Br_3$.

Попытка увенчалась успехом: соответствующие рацематы действительно были получены и химически и оптически охарактеризованы. Их оптическая деятельность, обусловленная неполной компенсацией вращений (в этом собственно единственная разница между комбинацией *l*-$[RhEn_3]Br_3$ + *l*-$[CoEn_3]Br_3$ по сравнению с нормальной недеятельной комбинацией *l*-$[RhEn_3]Br_3$ + *d*-$[RhEn_3]Br_3$), приблизительно (с точностью до 1,5—2°) равна алгебраической сумме вращений обоих комплексных ионов — компонентов соединения. Эти чрезвычайно яркие данные, в противоположность результатам Иегера, определенно говорят в пользу гипотезы Вернера.

Наряду с данными Дэлепина и Шаронна в пользу гипотезы Вернера говорят также результаты очень интересных работ Матье [40] по углубленному изучению кривых вращательной дисперсии комплексных соединений. Наконец, нужно указать на то, что, хотя обычный рентгеновский анализ не позволяет различать антиподы, специальная его разновидность, в которой используется возбуждение одного из атомов исследуемого антипода, дает возможность подойти к определению абсолютной конфигурации комплексных ионов.

Изучение кривых вращательной дисперсии, между прочим, позволило Бэйлару [41] глубже осветить механизм, уже упоминавшийся на стр. 158, реакции левовращающего антипода $[CoEn_2Cl_2]Cl$ с K_2CO_3. В *разбавленном* растворе это взаимодействие приводит к правовращающему $[CoEn_2CO_3]Cl$. Если же смешать кристаллы *l*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ с избытком твердого K_2CO_3 и затем добавить немного воды, то получается $[CoEn_2CO_3]Cl$ с левым вращением. Изучение кривых вращательной дисперсии привело к выводу, что реакция в разбавленном растворе не сопровождается изменением пространственной конфигурации (хотя при этом меняется знак вращения), между тем как во втором случае происходит обращение конфигурации (хотя знак вращения сохраняется).

Автор высказывает предположение, что «стереохимически нормальная» (без изменения конфигурации) реакция идет через промежуточное образование диакво-комплекса за счет замещения ионов хлора водой, в то время как «стереохимически аномальная» (с изменением конфигурации) реакция имеет место при непосредственном замещении ионов хлора группой CO_3^{2-} (минуя фазу образования аквоионов).

Очень большая специфичность пространственных конфигураций проявляется во многих биологических процессах. Весьма интересно наблюдение Дуайера [42] относительно того, что инъекция 0,15 *мг* *D*-$[Ru(o\text{-}Ph)_3](ClO_4)_2$ в брюшину мыши убивает животное в течение 90—120 *сек*. Инъекция 0,15 *мг* левовращающего антипода действует как противоядие. Рацемическая смесь также отравляет мышь, но при более высоких концентрациях комплекса.

Следует отметить, что развитию учения о вращательной дисперсии сильно способствовали систематические и принципиально важные исследования Л. А. Чугаева, по справедливости считающегося одним из крупнейших мировых специалистов в этой области.

Было бы очень желательно, чтобы и эта сторона многогранной деятельности Чугаева, лишний раз свидетельствующая о его большой научной проницательности, была в полной мере продолжена и развита в СССР.

6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ ИЗОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 6

Выше было показано, что метод оптического активирования с успехом может быть использован для определения геометрической конфигурации комплексных ионов. Везде, где этот метод применим, можно с уверенностью отличить соединения *цис-* от соединений *транс*-строения.

Если, например, известно, что соединения состава $[CoEn_2Cl_2]X$ существуют в виде двух видоизменений (празео- и виолеосоли), а соединения состава $[CoEn_2(NO_2)_2]X$ соответственно в виде кроцео- и флавосолей, то, выяснив, что виолео- и флавосоли расщепляются, а празео- и кроцеосоли не расщепляются, можно утверждать, что первые имеют строение *цис*, а вторые — *транс*. Но метод оптического активирования все же не является универсальным, потому что существует немало соединений, которые вообще невозможно расщепить

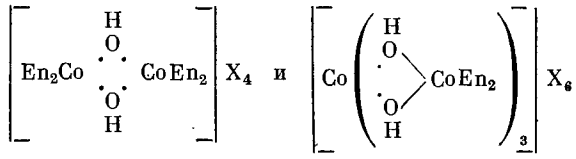
вследствие того, что и *транс-* и *цис*-форма обладают плоскостью симметрии.

Если, например, взять вместо диэтилендиаминовых производных кобальта или хрома соответствующие аммиачные производные, т. е. изомерные соли типа $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, то, как следует из рассмотрения модели, ни для одного из изомеров не предвидится возможности активирования. Очевидно, для подобных случаев нужно иметь еще какие-то иные методы определения конфигурации. В данном частном случае имеется возможность сделать выводы относительно строения изомерных тетрамминов, руководствуясь соображениями аналогии.

Дело в том, что, как нам уже известно, модификации $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ окрашены примерно так же, как модификации $[CoEn_2Cl_2]X$. Для обоих соединений известны соли празео- и виолеоряда.

Поскольку уже твердо установлено на основании данных по изучению оптической деятельности, что виолеосоли состава $[CoEn_2Cl_2]X$ характеризуются *цис*-строением, можно с большой долей вероятности приписать подобное же строение и виолеосолям состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$. Соли же празеоряда тем самым должны иметь *транс*-строение. Все же заключения по аналогии являются не строгими и применимы в ограниченном числе случаев.

Нужны более общие в применении и более точные методы. Важнейшими из них являются методы, которые позволяют с уверенностью устанавливать генетические соотношения между исследуемыми соединениями и соединениями, конфигурация которых известна с достоверностью. В последнем отношении особо существенную роль играют соединения, заключающие циклические группировки, а также многоядерные комплексы типа:



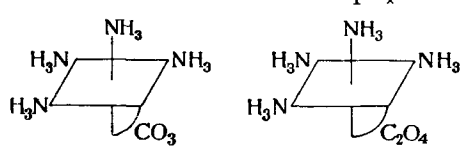
Эти соединения, собственно говоря, в свою очередь являются частным случаем соединений с циклическими группировками.

Подобные соединения с успехом применялись для определения геометрической конфигурации Вернером и Пфейффером еще задолго до открытия явления оптической деятельности комплексных соединений. Применение их основано на том, что соединения типа $[MeA_4CO_3]X_{n-2}$, $[MeA_4C_2O_4]X_{n-2}$, соответствующие диэтилендиаминовые производные $[MeEn_2CO_3]X_{n-2}$, $[MeEn_2C_2O_4]X_{n-2}$, а также упомянутые многоядерные соединения способны существовать только в одном видоизменении, в отличие от соединений диацидотетраминового типа, заключающих во внутренней координационной сфере два одновалентных кислотных остатка. Известно, что соли

$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ и $[CoEn_2Cl_2]X$ всегда существуют в двух видоизменениях, между тем как карбонато-, оксалато- и сульфитотетраммины или соответственные производные диэтилендиаминового ряда изомерии не обнаруживают.

Если исходить из октаэдрической модели, то соединения типа карбонато- или оксалатотетраммина должны иметь или *цис*-, или *транс*-строение. Однако приписать подобным соединениям строение *транс* весьма затруднительно уже по чисто пространственным соображениям. При рассмотрении модели легко убедиться, что в этом случае группам CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} и другим пришлось бы очень сильно изогнуться, чтобы иметь возможность занять два координационных места, разделенных центральным атомом. Малая вероятность такого расположения циклического заместителя становится очевидной не только при простом рассмотрении модели, но и при рассмотрении соответствующих систем с точки зрения теории натяжения Байера. При *транс*-расположении цикла получаются столь большие натяжения, что такие системы должны были бы быть крайне неустойчивы.

Указанные соображения заставили предположить, что группы типа CO_3^{2-} или $C_2O_4^{2-}$ занимают в комплексных ионах соседние вершины октаэдра (*цис*-положение). Пространственное строение соответствующих комплексов может быть графически представлено в виде:

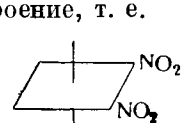


На основании данных, приведенных в разделе об оптической изомерии, известно, что *цис*-конфигурация соединений типа $[CoEn_2CO_3]X$ или $[CoEn_2C_2O_4]X$ может быть вполне строго доказана методом оптического активирования.

Тем самым можно считать твердо доказанным и то положение, что группы типа CO_3^{2-} или $C_2O_4^{2-}$ действительно занимают вершины октаэдра, находящиеся в *цис*-положении друг к другу.

Это обстоятельство можно использовать для определения геометрической конфигурации тех соединений, для которых может быть с несомненностью установлена генетическая связь с соответствующими циклически построенными соединениями.

Зная, например, что при действии нитрита натрия на $[CoEn_2CO]_3X$ получаются флавосоли $[CoEn_2(NO_2)_2]X$, можно уверенно приписывать флавосолям *цис*-строение, т. е.



Зная далее, что *первичным* продуктом действия соляной кислоты на карбонатодиэтилендиаминовые соли являются виолеосоли, мы можем считать, что они также имеют *цис*-строение. Правда, подобные выводы основаны на предположении, что при указанных процессах не происходит изменения конфигурации.

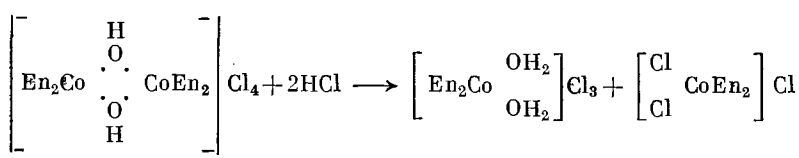
Поскольку впоследствии выяснилась возможность подобных перегруппировок, ценность приведенного метода могла бы значительно уменьшиться. Однако имеется еще независимый метод оптического активирования.

С помощью этого метода удалось показать, что получаемые из карбонатодиэтилендиаминкобальтисолей флаво- и виолеосоли не могут иметь *транс*-строения и, следовательно, имеют *цис*-строение. Так как тем же методом расщепления на оптические антиподы строго доказано и *цис*-строение исходного карбонато-комплекса, то тем самым показано, что замещение карбонато- (а также оксалато- или сульфито-) группы одновалентными кислотными остатками X в данных случаях протекает без изменения конфигурации.

Таким образом, для установления конфигурации можно широко пользоваться реакциями, в которых принимают участие соединения с циклическими группировками, прибегая, где это возможно, для контроля к методу оптического активирования.

Применение для соответствующих целей многоядерных соединений указанного выше типа обусловлено тем, что они также не могут иметь никакого иного строения, кроме *цис*.

Поэтому, поскольку, например, диолдикобальтисоли состава $[En_2Co(OH)_2CoEn_2]X_4$ под действием соляной кислоты переходят согласно уравнению



в соответствующие диакво- и дихлоросоли, можно принять для этих последних *цис*-конфигурацию. Это находит полное подтверждение в том, что образующиеся при этой реакции дихлоросоли относятся к виолеоряду, т. е. к ряду солей, для которых *цис*-конфигурация может быть независимо выведена на основании взаимодействия с карбонатотетрамином и окончательно подтверждена посредством расщепления на оптические антиподы.

Этим же последним методом может быть безупречно доказана *цис*-конфигурация исходного многоядерного комплекса.

Естественно, что конфигурация комплексов, которые невозможно исследовать методом оптического активирования, может быть установлена с меньшей степенью достоверности.

Однако поскольку метод использования циклических группировок твердо обоснован также оптическим методом, определенные с его помощью конфигурации ряда комплексных соединений, производящихся от кобальта, хрома и некоторых других металлов, не внушают серьезных сомнений.

Необходимо отметить, что если замещение групп CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ и некоторых других им подобных, находящихся во внутренней сфере кобальта, хрома, иридия, родия и платины, одновалентными кислотными остатками протекает, как правило, без изменения пространственной конфигурации и тем самым обосновывает метод циклов, то ряд других реакций внутрисферного обмена сопровождается перегруппировками соединений *цис*-строения в соединения *транс*-строения, и наоборот. Эти явления по своей природе напоминают явление вальденовского обращения. Такие перегруппировки происходят как при реакциях замещения находящихся внутри комплекса нейтральных молекул кислотными остатками, так и при процессах обратного типа, а также при реакциях замены одних кислотных остатков другими.

Реакция замещения весьма часто идет как с изменением, так и без изменения конфигурации, причем соотношение количеств продуктов, отвечающих обоим направлениям превращения, зависит от условий опыта.

К этим реакциям весьма близко примыкают и явления взаимного превращения *цис-транс*-изомеров данного состава, т. е. процессы изомеризации в узком смысле слова.

Указанные молекулярные перегруппировки весьма характерны для соединений кобальта и хрома. Для производных металлов платиновой группы они не характерны, что должно быть поставлено в связь со значительно большей прочностью и инертностью этих последних.

Приведем некоторые примеры подобных перегруппировок соединений кобальта. При действии водного раствора аммиака на *транс*-дихлородиэтилендиаминкобальтихлорид

$$\left[\begin{matrix} & Cl & \\ En & Co & En \\ & Cl & \end{matrix}\right] Cl$$

вместо ожидаемого (в предположении неизменяемости конфигурации) *транс*-хлороамминдиэтилендиамин-кобальтихлорида

$$\left[\begin{matrix} & NH_3 & \\ En & Co & En \\ & Cl & \end{matrix}\right] Cl_2$$

получается *цис*-изомер $[CoEn_2NH_3Cl]$. Чтобы избежать пользования занимающими много места развернутыми координационными формулами, мы будем в дальнейшем обозначать *транс*-соединения символом 1,6, а *цис*-соединения — символом 1,2.

При действии жидкого аммиака на 1,6-$[CoEn_2NH_3Cl]Cl_2$ также получается в основном 1,2-$[CoEn_2(NH_3)_2]Cl_3$, к которому примешивается небольшое количество *транс*-изомера. Точно так же, если действовать жидким аммиаком на 1,2-$\left[CoEn_2\begin{matrix}NO_3\\NH_3\end{matrix}\right]NO_3)_2$, то при этом наряду с 1,2-соединением образуется 1,6-$[CoEn_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. Далее, 1,6-$[CoEn_2(H_2O)_2]Cl_3$ при нагревании или при длительном хранении при комнатной температуре переходит за счет потери воды в 1,2-$[CoEn_2Cl_2]Cl$, между тем как 1,2-$[CoEn_2(H_2O)_2]Cl_3$ под действием соляной кислоты переходит в 1,6-$[CoEn_2Cl_2]Cl$.

Аналогичные перегруппировки частично происходят также, в соответствии с вышесказанным, в процессах замены одних внутрисферно связанных анионов другими, например:

$$1,2\text{-}[CoEn_2(NCS)Cl]Cl + KSCN \longrightarrow 1,6\text{-}[CoEn_2(NCS)_2]Cl + KCl$$

или

$$1,6\text{-}[CoEn_2(NCS)Cl]Cl + NH_4OH \longrightarrow 1,2\text{-}[CoEn_2(NCS)OH]Cl + NH_4Cl$$

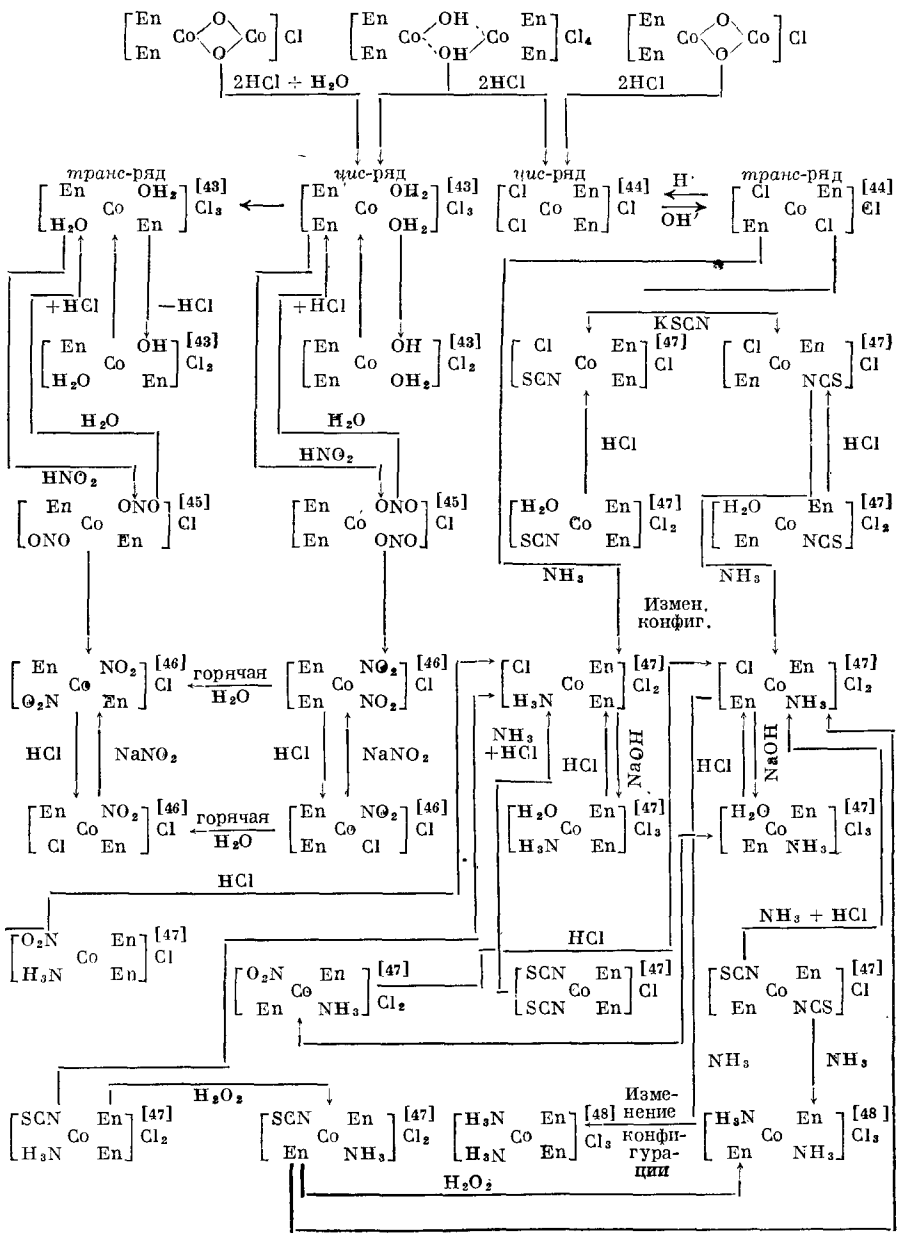
Наряду с перегруппировкой происходит и «нормальное» течение реакции замещения.

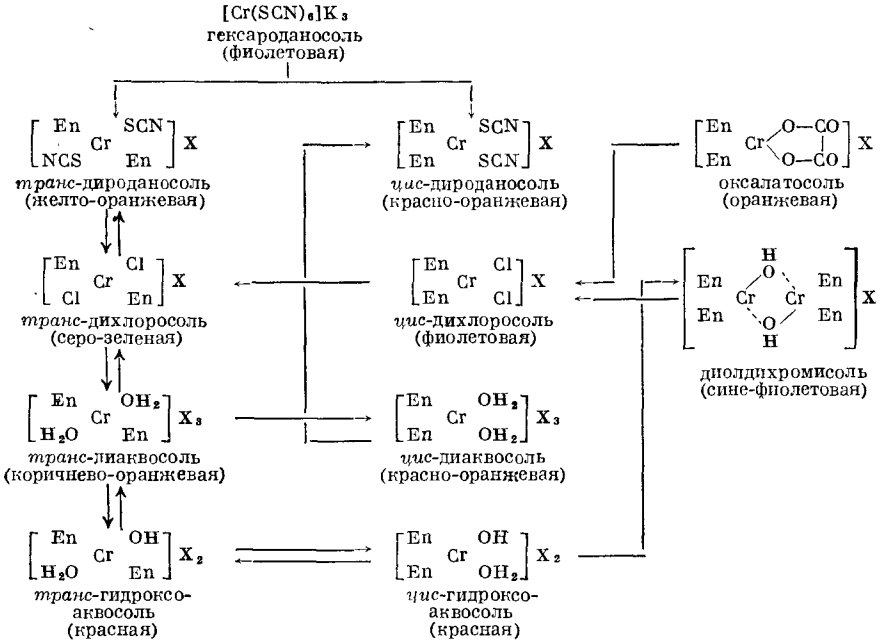
Заслуживает внимания наблюдающееся иногда влияние природы применяемого реактива. Так, при действии гидроокиси серебра на изомеры состава $[CoEn_2NH_3Cl]X_2$ получаются соли состава $[CoEn_2NH_3OH]X_2$ (внутрисферный хлор замещается гидроксилом), причем процесс идет в основном без изменения конфигурации исходного продукта. Если же вместо AgOH применить KOH, то из *цис*-изомера соли $[CoEn_2NH_3Cl]Cl_2$ получаются оба изомера (отношение количеств *цис*- и *транс*-изомера равно 4 : 1). Из *транс*-изомера в тех же условиях получаются также оба изомера $[CoEn_2NH_3OH]X_2$ и $[CoEn_2NH_3OH]Cl_2$ на этот раз в равных количествах.

Данные по перегруппировкам приведены на примере этилендиаминовых комплексов, ибо в этом случае определения конфигурации могли быть произведены с полной достоверностью путем оптического активирования.

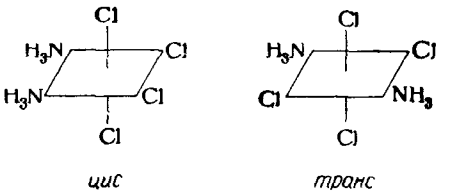
Попытки объяснить только что описанные явления будут рассмотрены в дальнейшем в связи с вопросом о взаимном влиянии координированных групп. Генетическая связь между отдельными важнейшими рядами комплексных соединений кобальта и хрома наглядно представлена на схематических диаграммах (стр. 168 и 169).

В качестве исходных веществ для определения пространственной конфигурации могут служить не только соединения, содержащие циклические группировки, но и вообще любые соединения, конфигурация которых не внушает сомнений независимо от способа ее определения. Так, уже указывалось, что тетрацидодиаммины четырехвалентной платины $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ существуют в двух изомерных





формах, строение которых может быть изображено следующим образом:



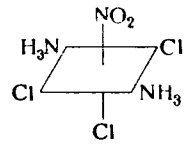
Однако при уверенности в природе самой изомерии нужно еще правильно распределить формулы между обоими веществами, т. е. знать, которому веществу принадлежит конфигурация *цис* и которому *транс*.

Это можно сделать несколькими путями. Один из этих путей основан на том, что нами могут быть точно установлены конфигурации соответствующих производных Pt(II), т. е. соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Так как на основании громадного экспериментального материала известно, что переход соединений Pt(II) в соединения Pt(IV) осуществляется, как правило, без изменения конфигурации и всегда состоит в присоединении двух кислотных остатков в *транс*-положении друг к другу, можно считать, что изомер $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, получаемый путем присоединения хлора к заведомому

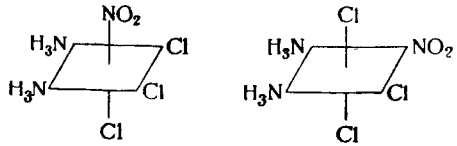
цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, имеет *цис*-строение, а изомер, получающийся из *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, имеет *транс*-строение.

Уверенность в правильности этих выводов еще увеличивается, благодаря возможности прийти к ним совершенно независимым путем. Дело в том, что соединения типа $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ в зависимости от присущей им геометрической конфигурации должны дать разное число производных при замещении одного атома хлора какой-либо иной группой, например группой NO_2^-. При этом получится соединение состава $[Pt(NH_3)_2NO_2Cl_3]$. Однако из *транс*-изомера $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ должен получиться только один изомер состава $[Pt(NH_3)_2NO_2Cl_3]$, а из *цис*-изомера — два.

Строение единственно возможного производного *транс*-изомера выразится формулой



а строение соответствующих производных *цис*-изомера — формулами:



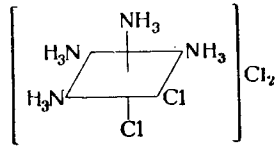
Этот интересный метод был успехом применен И. И. Черняевым [49] для доказательства строения производных Pt(IV). Метод этот по существу основан на принципе Кернера, применяемом для определения строения производных бензола. Результаты его приложения в точности соответствуют тем, которые были получены посредством предыдущего метода.

А. И. Доброборская и автор [50] изучили взаимодействие изомеров $Pt(NH_3)_2Cl_4$ с избытком KI. Обе соли реагируют совершенно различным и характерным образом. *Транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_4$ переходит в *транс*-$Pt(NH_3)_2I_4$, причем молекулы аммиака практически не подвергаются замещению. *Транс*-$Pt(NH_3)_2I_4$ представляет собой труднорастворимую соль черного цвета. Маточный раствор над солью почти бесцветен. *Цис*-$Pt(NH_3)_2Cl_4$ при тех же условиях дает интенсивно-красный раствор. В данном случае поведение изомеров резко различается и без добавления фенолфталеина или иного индикатора.

Генетические соотношения между соединениями Pt(II) и Pt(IV) в совокупности со знанием того факта, что переход от соединений

Pt(II) к соединениям Pt(IV) сопровождается обратимым присоединением двух радикалов, становящихся в *транс*-положении друг к другу, — позволяет легко определить конфигурацию изомерных диацидотетрамминов Pt(IV) независимо от метода циклов. Так, одно из соединений состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ при осторожном восстановлении дает тетрамминплатохлорид $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Отсюда с несомненностью следует, что в исходном соединении атомы хлора находились в *транс*-положении друг к другу. Это соединение состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ было получено Гро [51] еще в 1837 г. Оно является одним из наиболее давно известных комплексных соединений Pt(IV). В 1937 г. И. И. Черняев [52] получил изомерное соединение этого состава в условиях взаимодействия трихлоротриамминплатехлорида $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ (соли Клеве) с NH_3. При восстановлении этого соединения получается не $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, как в предыдущем случае, а соль $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$.

Учитывая, что при восстановлении соединений Pt(IV) до Pt(II) всегда происходит отрыв групп, находящихся на концах одной и той же координаты октаэдра, можно с уверенностью говорить о том, что вновь полученному И. И. Черняевым изомеру соответствует *цис*-строение, а именно:



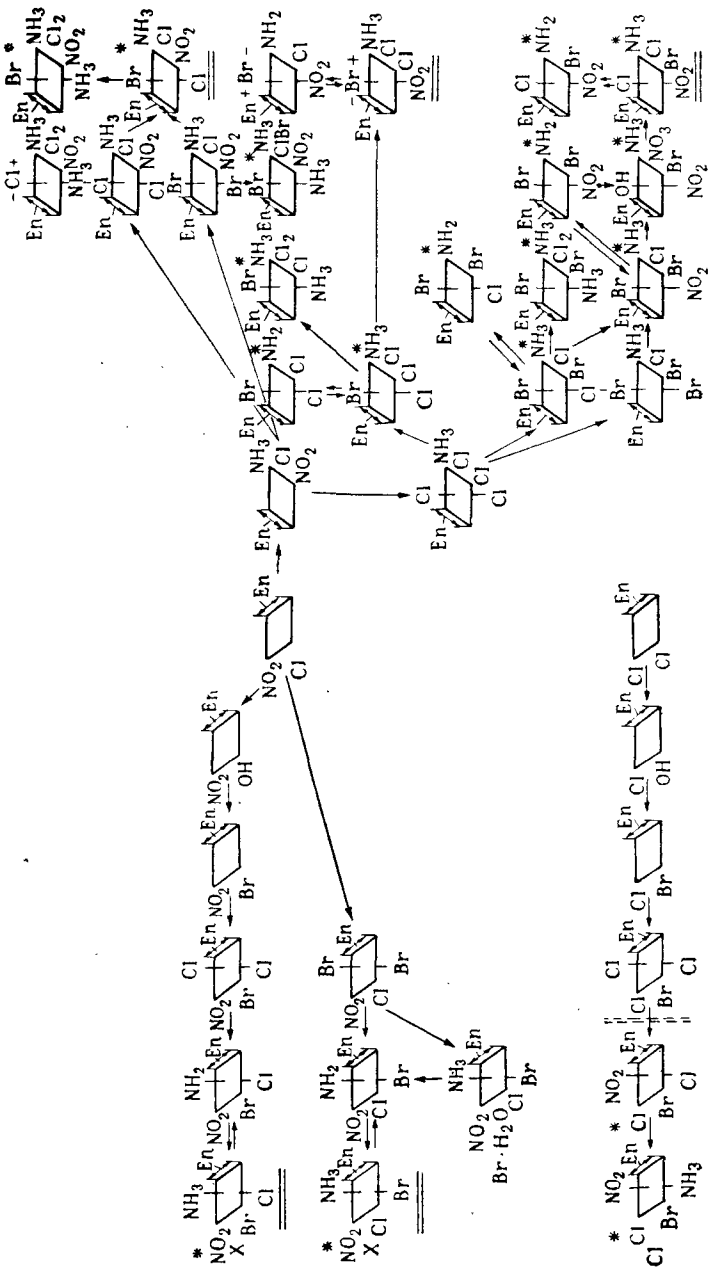
При восстановлении в данном случае удаляется координата NH_3—Cl.

Здесь были разобраны принципы важнейших применяемых в настоящее время химических методов определения конфигурации геометрических изомеров с к. ч. 6 и иллюстрированы соответствующие методы на ряде простейших представителей *цис-транс*-изомерных комплексов.

Совершенно естественно, что в более сложных случаях, например, при разборе соотношений для упомянутого выше соединения состава $[PtEnNH_3NO_2Cl_2]X$, где количество изомеров больше чем два и где не *один* только изомер может быть расщеплен на оптические антиподы, — окончательное установление конфигурации отдельных модификаций требует применения не одного только метода, но уже целой совокупности приемов.

Представление о взаимосвязи и путях синтеза, полученных И. И. Черняевым и О. Н. Адриановой геометрических изомеров состава $[PtEnNH_3ClBrNO_2]X$, дает следующая схема (стр. 172) [53].

Отчетливое понимание деталей схемы требует знакомства с материалом главы V, а также с описанной в главе IX амидореакцией у производных Pt(IV).



Кроме химических методов определения геометрической конфигурации, разумеется, можно применять и физические. В частности, ценных результатов следует ждать от применения рентгенографического метода, а также (по крайней мере для соединений, относящихся к типу неэлектролитов) от измерения дипольных моментов. Однако пока соответствующие методы, в сожалению, еще не нашли в этом отношении широкого применения (стр. 227).

Что касается соотношения между геометрической конфигурацией и такими физическими свойствами, как окраска, кристаллическая форма, плавкость, растворимость и т. п., то хотя в отдельных случаях изомерные соединения могут показывать очень большие различия, но каких-либо закономерностей общего характера здесь пока не установлено.

Еще Вернер указывал, что в большинстве случаев *цис*-изомеры оказываются более легкоплавкими (если они вообще плавятся), более растворимыми и более интенсивно окрашенными. Однако эта эмпирическая правильность не свободна от многочисленных исключений.

За последние годы к вопросу об определении конфигурации геометрически изомерных комплексных соединений привлекались многочисленные новые физико-химические и физические методы. Стоит отметить, что оценка эффективности химических методов определения конфигурации оказывается неодинаковой у разных авторов в зависимости от свойств объектов, на которых было преимущественно сосредоточено их внимание как исследователей. В частности, лица, больше работавшие с кобальтом и чаще сталкивавшиеся с явлениями изомеризации, склонны более критически относиться к химическим методам, чем специалисты по платине.

Из физических методов принципиально наиболее эффективным является метод рентгеноструктурного анализа, однако значительные трудности, связанные с получением достаточно хорошо образованных кристаллов и с дешифровкой структур, делают понятными попытки применения и иных методов. Применительно к геометрическим изомерам с к. ч. 6 рентгеноструктурный метод за последнее время с успехом был использован для определения строения и конфигурации ряда производных Co(III), Ni(II) и Pt(IV).

Так, Г. Б. Бокием [54] и его сотрудниками изучены структуры *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, *транс*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \cdot H_2O$, а также *транс*- и *цис*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Г. Б. Бокий писал, что «во всех без исключения случаях наши рентгеноструктурные исследования подтвердили те типы геометрических изомеров, которые им приписывались на основании определения классическими стереохимическими методами. Для комплексных соединений платины в литературе, касающейся рентгеноструктурных определений, нет ни одного случая расхождения результатов в определении типа изомерии комплексов».

На рис. 22 и 23 приведены структуры *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Результаты рентгеноструктурных исследований некоторых производных Co(III) и Ni(II) будут приведены ниже.

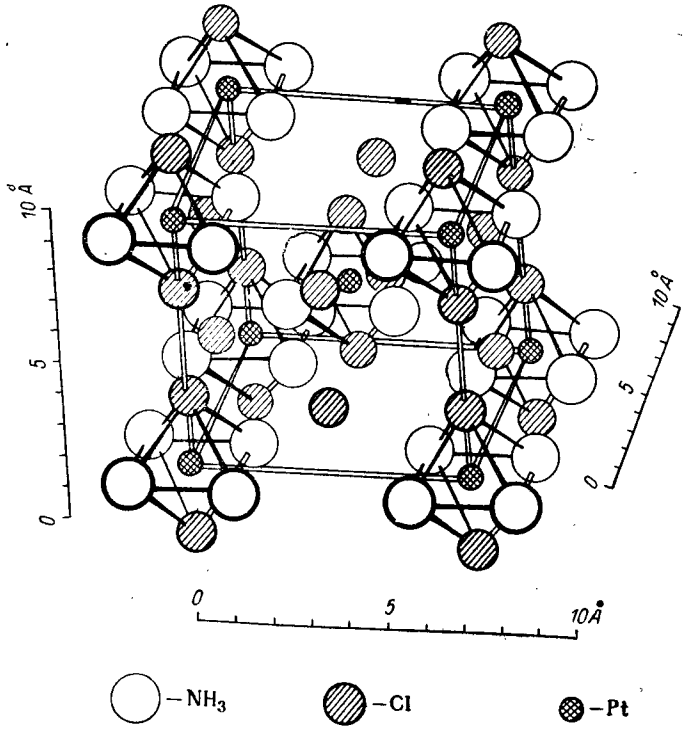


Рис. 22. Кристаллическая структура *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

Другим физическим методом, который мог бы позволить непосредственно различать *цис*- и *транс*-структуры, является метод измерения дипольных моментов. Как будет указано в главе о природе изомерии соединений Pt(II), этот метод был с очень большим успехом применен для определения конфигурации соединений с к. ч. 4.

Для комплексных соединений с к. ч. 6 этот метод пока еще не нашел применения из-за трудной растворимости соответствующих производных в «бездипольных» растворителях, используемых для измерения дипольных моментов. Автор книги совместно с З. А. Разумовой и А. Д. Троицкой [55] пытался определять дипольные моменты геометрических изомеров состава $[Pt\{P(C_2H_5)_3\}_2Br_4]$ в четыреххлористом углероде и бензоле. *Транс*-изомер практически не имеет

дипольного момента. Для *цис*-изомера измерить дипольный момент не удалось из-за нерастворимости в CCl_4 и C_6H_6.

Эрвинг [56], сопоставляя дипольные моменты соединений $[RuDp(CO)_2I_2]$ и $[RuPy_2(CO)_2I_2]$, пришел к выводу, что и во втором из упомянутых соединений молекулы пиридина находятся в *цис*-положении друг к другу.

Представляется весьма правдоподобным, что различие в степени полярности объясняет характерное различие в отношении геометрических изомеров к ионообменным смолам. Первые примеры такого различия и основанного на этом хроматографического разделения изомерных комплексов с к. ч. 6 были описаны Кингом и Вальтерсом [57]. В частности, было показано, что ион *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ менее прочно фиксируется на катионитах и легче десорбируется (элюируется), чем *цис*-изомерный ион того же состава.

Дальнейшие исследования покажут амплитуду применимости этого интересного метода.

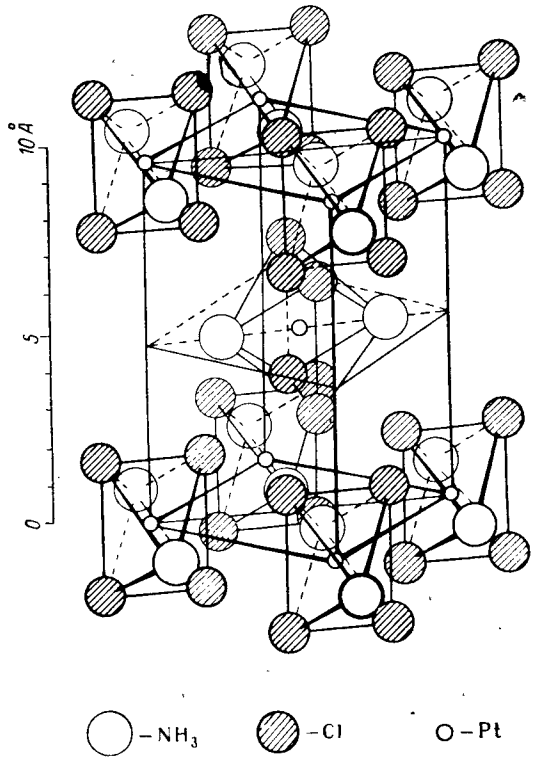


Рис. 23. Кристаллическая структура *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Различие в полярности, по-видимому, определяет также обнаруженную Карасси [58] разницу в подвижности ионов некоторых *цис*- и *транс*-изомеров. Обладающие большим диполем *цис*-изомеры в большей степени гидратируются и обладают меньшей подвижностью.

В ряде работ, выполненных в СССР и за рубежом, предлагалось использовать для определения геометрической конфигурации изомерных соединений полярографический метод. Хольцклау [59] и его сотрудниками, а также Е. А. Максимюком и Г. С. Гинзбургом [60] было показано, что *цис*-изомеры производных Co(III) лучше адсорбируются на капельном ртутном электроде и восстанавливаются при несколько меньшем потенциале полуволны. В частности, это было обнаружено для изомерных соединений состава

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2Cl$, т. е. для соединений, содержащих два кислотных остатка и четыре нейтральных лиганда. При переходе к соединениям типа $[CoEn_2NH_3NO_2]Br_2$ или $[CoEn_2(NH_3)_2]Cl_3$ это различие в поведении геометрических изомеров практически утрачивается, возможно, в связи с уменьшением различия в полярности.

Ценные указания на наличие *цис-* и *транс*-конфигурации изомерных частиц можно в ряде случаев получить путем изучения видимых, ультрафиолетовых и инфракрасных спектров.

Анализ спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях может быть выполнен на основе теории кристаллического поля (см. главу VII).

Существенные различия в характере инфракрасных спектров геометрически изомерных комплексов были обнаружены применительно к некоторым производным Co(III) и Pt(II). Все же и этот мощный метод не всегда дает возможность однозначно решить вопрос о наличии в интересующем нас соединении черт *цис-* или *транс*-конфигурации.

Г. Б. Бокием [61] в 1948 г. был предложен метод определения конфигурации изомерных комплексных соединений на основе анализа координатных рефракций. Согласно данным М. М. Якшина [62], молекулярная рефракция комплекса аддитивно складывается из координатных рефракций. Идея метода Бокия состоит в следующем. Из каких-либо соединений определяются величины координатных рефракций. Например, из соединения $A_2[MeX_4]$, имеющего плоскостную конфигурацию, находится координатная рефракция X—Me—X. Молярная рефракция

$$R_{A_2MeX_4} = 2R_{A^+} + R_{MeX_4^{2-}}$$

$$R_{MeX_4^{2-}} = 2R_{X-Me-X}$$

Таким же образом из молярной рефракции $[Mea_4]X_2$ определяется координатная рефракция a—Me—a.

Исходя из соединения $A[MeX_3a]$ или $[Mea_3X]X$, можно найти координатную рефракцию a—Me—X. Зная эти три рефракции, можно приступить к определению строения комплексного соединения Mea_2X_2. Молярная рефракция *цис*-соединения должна слагаться из двух координатных рефракций a—Me—X, а молярная рефракция *транс*-соединения из координатных рефракций X—Me—X и a—Me—a. Обе расчетные величины сравниваются с экспериментально найденной. Та из двух расчетных величин, которая ближе к экспериментальной, при правильности исходных предпосылок, очевидно, и должна отражать действительную конфигурацию.

Метод был проверен на производных Pt(IV) и Pt(II), а также на соединениях Co(III).

Глава IV

СОЕДИНЕНИЯ ТРИ-, ДИ-, МОНОАМИНО- И ГЕКСАЦИДО-ТИПОВ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА 6

Соединения гексаминового, ацидопентаминового и диацидотетраминового типов уже были рассмотрены выше. Соединений, относящихся к триацидотриаминовому типу, пришлось коснуться в связи с вопросом о борьбе между цепной и координационной теориями, ограничиваясь, однако, рассмотрением одного лишь соединения $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Ниже дается краткая характеристика свойств соединений триацидотриаминового, тетрацидодиаминового, пентацидомоноаминового и гексацидотипов, отвечающих переходным рядам Вернера — Миолати для к. ч. 6.

1. СОЕДИНЕНИЯ ТРИАЦИДОТРИАМИНОВОГО ТИПА

Общие формулы соединений гексаминового, ацидопентаминового и диацидотетраминового типов для комплексных ионов, состоящих из иона металла Me, координированных нейтральных молекул типа NH_3 и H_2O, обозначаемых буквой A, и одновалентных кислотных остатков X, имеют вид $[MeA_6]X_n$, $[MeA_5X]X_{n-1}$ и $[MeA_4X_2]X_{n-2}$. Соединения триацидотриаминового типа соответственно могут быть изображены формулой $[MeA_3X_3]X_{n-3}$. Если $n > 3$, то соединения последнего типа будут содержать комплексные катионы. При $n = 3$ триацидотриамины будут иметь характер неэлектролитов. Если, наконец, $n < 3$, то группировка $[MeA_3X_3]$ уже должна быть комплексным анионом и во внешней сфере соответствующих соединений должны быть уже не кислотные остатки, а положительно заряженные ионы Me.

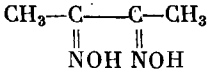
В соответствии со сказанным, формула иона триацидотриаминового типа может быть написана в виде $[MeA_3X_3]^{n-3}$, где показатель $(n - 3)$ обозначает заряд иона.

Если усложнять положение путем введения в состав комплекса многовалентных кислотных остатков или путем внедрения в комплекс молекул A, обладающих в заметной степени способностью

диссоциировать на ионы, то заряд подобных комплексных ионов может меняться в довольно широких пределах.

Реально существуют соединения триацидотриаминового типа — производные Pt(IV), Co(III), Cr(III), Rh(III) и Ir(III). Возможно, что к этой же группе должны быть отнесены пока еще недостаточно изученные соединения хлорида таллия (III) с пиридином состава $TlCl_3 \cdot 3Py$, соединения $BiCl_3$ с тиомочевиной состава $BiCl_3 \cdot 3CS(NH_2)_2$, а также соединения $AsCl_3$ и $SbCl_3$ с тремя молекулами пиперидина. Однако все эти последние соединения требуют еще дальнейшего изучения.

Наиболее важную роль в обосновании координационного учения сыграли триацидотриамины, принадлежащие к группе неэлектролитов. Роль соединения $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ в этом отношении была уже отмечена на стр. 88. Наряду с этим соединением известен и ряд других аналогичных производных трехвалентного кобальта. Эти производные отличаются от $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ лишь природой нейтральных молекул и кислотных остатков. Так, известны соединения $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$, $[Co(NH_3)_3C_2O_4OH]$, $[CoEnNH_3(NO_2)_3]$, $[Co(NH_3)_3(CS_3)SH]$, а также ряд соединений, содержащих в составе комплексного иона α-диоксимы, простейшим представителем которых является диметилглиоксим:



Последние соединения были получены Л. А. Чугаевым [1].

Благодаря наличию в α-диоксимах подвижного водорода молекулы этих соединений могут насыщать главные валентности металлов, будучи в то же время способными при помощи атомов азота сочетаться с металлами и побочной валентностью. В случае одновременного проявления одной и той же молекулой и главных, и побочных валентностей получаются соединения типа внутренних комплексных солей, структура и свойства которых будут подробно рассмотрены в специальной главе.

Продукты сочетания α-диоксимов с солями металлов были названы Чугаевым *диоксиминами*. Широкую известность приобрел диоксимин никеля, образование которого является чувствительнейшей реакцией на никель.

Диоксимины кобальта, не обладающие столь ценными аналитическими свойствами, тем не менее сыграли очень крупную роль в развитии координационной теории. Дело в том, что в начале XX в. число соединений, которые согласно координационной теории должны быть солями-неэлектролитами, было крайне незначительно.

Кроме $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, были известны только образующаяся из него же при действии соляной кислоты соль $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$, а также соли $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ и $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$. Однако известно, что

ионы NO_3^- и Cl^- удерживаются во внутренней сфере атомов тяжелых металлов значительно менее прочно, чем группа NO_2^-. В связи с этим, а также с явлением взаимного влияния координированных групп, подробно рассматриваемым далее (глава VIII), эти соединения были недостаточно ярким и убедительным примером солей-неэлектролитов. Так, в противоположность соли $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ соль $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ даже при 0° С обнаруживает заметную, сильно растущую во времени электропроводность, обусловленную гидратационным процессом согласно уравнению:

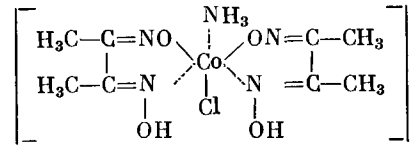
$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl] + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_3(NO_2)_2H_2O]Cl$$

Уже в первый момент измерения молекулярной электропроводности этой соли при 0° С и $V = 256$ получается $\mu = 29$. Через 5 *мин* $\mu = 35$, через 17 *мин* $\mu = 39$, через 30 *мин* $\mu = 41$. Полученные при тех же условиях значения μ для типичных двойных электролитов колебались в пределах 50—70.

Соль $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$ гидратируется еще быстрее, причем гидратационный процесс идет вплоть до полного замещения всех групп NO_3^-, т. е. до образования иона $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$.

При полемике с Иергенсеном, вообще отрицавшим возможность существования солей-неэлектролитов подобного типа, не укладывавшихся в рамки его теории, трудно было опираться на столь лабильные объекты. Определенную ясность внесли в этот вопрос синтезированные в большом числе Чугаевым диоксимины кобальта, которые являются устойчивыми характерными неэлектролитами.

В данном случае речь идет о соединениях типа $[CoAD_2H_2X]$ (где А — как обычно, нейтральная молекула типа аммиака, X — одновалентный кислотный остаток, а D_2H_2 символизирует две молекулы диоксима без двух атомов водорода). В частности, были приготовлены соли состава $[CoNH_3D_2H_2Cl]$ и $[CoNH_3D_2H_2NO_2]$. Строение этих солей, согласно Чугаеву, может быть представлено следующим образом:

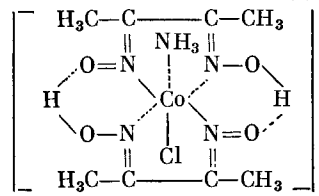


Чугаев полагал, что каждая из двух молекул α-диоксима связана с металлом одной главной и одной побочной валентностью. Также возможное apriori предположение, что одна молекула диоксима связана с металлом только главными, а вторая — только побочными валентностями, считалось им менее вероятным на том основании, что ему не удалось, несмотря на многочисленные попытки, получить соединения, в которых с атомом металла была бы связана только одна молекула α-диоксима. Он говорит, что «две молекулы диоксима,

образующие комплекс, входящий неизбежно во все даже наиболее сложные по своему составу диоксимины, являются как бы неразлучными» [2].

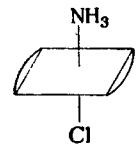
С точки зрения октаэдрической модели подобные соединения с диметилглиоксимом должны были бы существовать в нескольких изомерных формах в зависимости от относительного положения NH_3 и Cl, а также от взаимного расположения групп NO и NOH. Последняя возможность была исключена работами некоторых исследователей, показавших, что связь металла во всех случаях осуществляется через атомы азота, принявшие наличие водородной связи между соседними кислородными атомами *.

В свете последних исследований строение диоксиминов металлов может быть изображено формулой типа:



Рассмотрение этой формулы показывает, что каждая из групп NO, связанная с металлом главной валентностью, благодаря таутомерии все время превращается в группу NOH, связанную за счет побочной валентности, и наоборот. При таком положении вещей изомерия может быть обусловлена только относительным расположением групп NH_3 и атомов Cl. В действительности, эти соединения (с симметрично замещенными α-диоксимами) известны только в одном видоизменении, пространственная конфигурация которого не была известна.

По ряду соображений некоторые исследователи и, в частности, школа А. В. Аблова и японские химики Накацука и Иинума [3] полагали, что этим соединениям скорее должно быть приписано строение *транс*, т. е.



В 1935 г. Тсухида, Кобаяши и Накамура [4] изучая адсорбцию $[Co(DH)_2NH_3Cl]$ на раздробленном кварце, пришли к выводу о *цис*-строении данного соединения. В дальнейшем [5] они дали найденному

* Водородной связью называется связь двух атомов, осуществляемая посредством протона. Водородная связь играет важнейшую роль в объяснении явления ассоциации.

факту очень слабого вращения $[Co(DH)_2NH_3Cl]$ другое объяснение и присоединились к мнению о *транс*-структуре этого соединения. Однако существование синтезированных Дуайером [6] и Накахара и Цухида [7] соединений $Rh(DH)_3$ и $Co(DH)_3$, где во внутренней сфере координированы три остатка диметилглиоксима, говорит за то, что должны существовать и соединения типа $[Co(DH)_2NH_3Cl]$, в которых лиганды NH_3 и Cl были бы в *цис*-положении друг к другу.

По мнению А. В. Аблова[8] и его сотрудников, этот вывод нельзя считать бесспорным.

Соединения $[Co(DH)_2NH_3Cl]$ и $[Co(DH)_2NH_3NO_2]$ оказались типичными неэлектролитами и тем самым подтвердили точку зрения Вернера. Наряду с только что упомянутыми комплексами, являющимися характерными представителями соединений триацидотриаминового типа, Л. А. Чугаевым[9] было также синтезировано большое количество комплексов состава $[CoA_2(DH)_2]X$, относящихся к диацидотетраминовому типу.

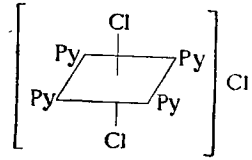
В. В. Лебединский и И. А. Федоров [10] в ряде работ синтезировали и изучили свойства диоксиминов родия и иридия. Все полученные ими соединения, как и производные кобальта, всегда содержат две молекулы диметилглиоксима на один атом металла. В результате сопоставления течения реакций замещения у полученных соединений указанные авторы приходят к выводу о вероятности *цис*-строения соединений типа $[Me(DH)_2NH_3X]$.

В качестве дальнейших примеров триацидотриаминовых производных других трехвалентных металлов можно привести соединения:

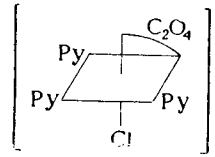
$[CrPy_3Cl_3]$, легко получающееся при взаимодействии $CrCl_3$ с пиридином;
$[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$, образующееся при нагревании $[Cr(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ до 130—140°C;
$[CrPy_2H_2O(OH)_3]$, получающееся при действии аммиака на водный раствор $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]_2SO_4$;
$[Rh(NH_3)_3I_3]$, являющееся продуктом действия водного аммиака на иодистый родий RhI_3;
$[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$, полученное В. В. Лебединским [11] при действии NH_3 на им же синтезированный тринитротрихлородиат калия;
$[RhPy_3(NO_2)_3]$ — очень труднорастворимое соединение. Получено В. В. Лебединским и С. Ф. Силиным [12] при взаимодействии гексанитродиатов с пиридином;
$[RhPy_3C_2O_4Cl]$, хлороксалатотрипиридинродий;
$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$, трихлоротриамминиридий и небольшое число других.

Соединение $[RhPy_3C_2O_4Cl]$ получается при действии оксалата калия на дихлоротетрапиридинродихлорид $[RhPy_4Cl_2]Cl$. Этот способ получения дает некоторые указания на пространственное строение как продукта реакции, так и исходного соединения. Поскольку группа $C_2O_4^{2-}$ должна занимать соседние вершины октаэдра (*цис*-положение) и поскольку при действии $K_2C_2O_4$ на $[RhPy_4Cl_2]Cl$ один внутрисферный атом хлора остается незамещенным, можно сделать

заключение, что исходный комплекс имеет *транс*-строение, изображаемое формулой



Строение же продукта реакции должно выразиться формулой



В. В. Лебединскому, которому принадлежит заслуга систематического изучения комплексных соединений родия, в совместной работе с С. Ф. Силиным удалось синтезировать аналог только что упомянутого соединения, в котором хлор замещен нитрогруппой.

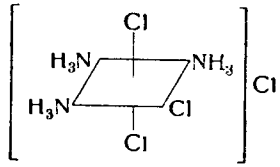
Здесь же должны быть упомянуты соединения рассматриваемого типа, содержащие в качестве координированных молекул молекулы воды. Так, типичным неэлектролитом является триродонатриаквохром $[Cr(H_2O)_3(SCN)_3]$. Это соединение получается при испарении водного раствора $[Cr(H_2O)_6](SCN)_3$ при комнатной температуре. $[Cr(H_2O)_3(SCN)_2]$ представляет собой красные кристаллы. Молекулярная электропроводность, измеренная при 0° С и разведении 1 *моль* на 10 *л*, составляет 2,96.

Из катионных комплексов триацидотриаминового типа известны производные Pt(IV). Простейшим из относящихся сюда соединений является трихлоротриамминплатехлорид $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$. Это соединение часто обозначается как соль Клеве. Оно готовится путем окисления хлором одноименной соли Pt(II) (также полученной Клеве). Получают ее согласно уравнению:

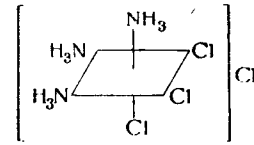
$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl + Cl_2 \longrightarrow [Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$$

Об условиях образования соли, содержащей Pt(II) и рационально называемой хлоротриамминплатохлорид, см. стр. 207.

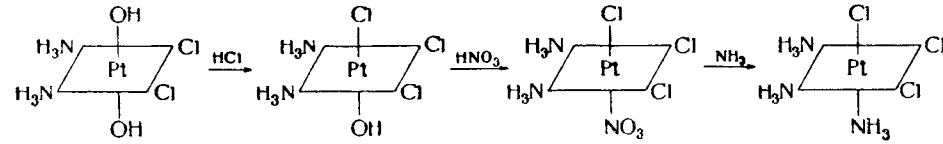
Учитывая описанный способ получения, координационное строение соли $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ можно изобразить только формулой:



Теоретически должна существовать также геометрически изомерная форма соли этого состава, отвечающая формуле



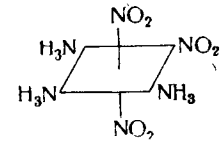
Этот изомер синтезирован И. И. Черняевым и Н. Н. Красовской [13] в 1959 г. Синтез был осуществлен следующим образом:



Гораздо большее количество изомерных форм может получиться при увеличении разнообразия составных частей комплекса. Соответствующие соотношения уже были рассмотрены на стр. 128 и далее, причем в качестве примера как раз и были использованы смешанные триацидотриамины Pt(IV), отвечающие составу $[PtEnNH_3NO_2Cl_2]X$, а также синтезированные И. И. Черняевым и О. Н. Адриановой [14] триамины $[PtEnNH_3NO_2ClBr]X$.

Геометрическая (а также оптическая) изомерия должна наблюдаться, разумеется, и на относящихся к этому типу производных кобальта, хрома и других металлов независимо от их химической природы. Однако в этом отношении имеется еще очень мало экспериментального материала.

Соли типа $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ должны были бы существовать в виде двух геометрических изомеров, строение которых вполне аналогично строению соответствующих производных Pt(IV) (см. выше). Однако пока известно только одно соединение состава $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. На основании изучения ряда его превращений Шибата [15] приписывает ему строение:

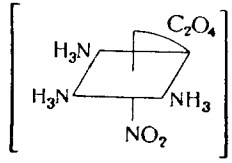


Данные Шибата были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями Танито, Саито и Куройя [16].

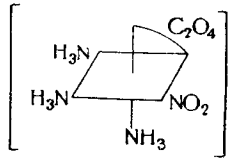
Из триацидотриаминов кобальта геометрическая изомерия наблюдалась на соединениях состава $[Co(NH_3)_3C_2O_4Cl]$ и $[Co(NH_3)_3C_2O_4NO_2]$.

$[Co(NH_3)_3C_2O_4Cl]$ существует в виде двух модификаций, из которых одна (индигово-синего цвета) получается действием щавелевой кислоты на $[Co(NH_3)_3H_2OCl_2]Cl$, а вторая (красно-фиолетового цвета) — действием крепкой соляной кислоты на $[Co(NH_3)_3C_2O_4OH]$. Первой из них Вернер приписал строение *транс*, а второй — *цис* *. Строгого доказательства строения дано не было. Соль $[Co(NH_3)_3C_2O_4NO_2]$ существует в виде кирпично-красной и коричнево-красной модификаций. Первая получается при действии $NaNO_2$ на $[Co(NH_3)_3H_2OC_2O_4]NO_3$ (замещение воды нитрогруппой), а вторая — при действии щавелевой кислоты на $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (замещение двух групп NO_2^- на $C_2O_4^{2-}$).

Если исходить из приведенной выше формулы строения тринитротриаммин-кобальта, предложенной Шибата, и считать, что процесс замещения идет без изменения конфигурации, то коричнево-красной модификации можно приписать строение:



а кирпично-красной:



В заключение нужно отметить, что весьма характерным признаком соединений триацидотриаминового типа, относящихся к группе неэлектролитов, является трудная растворимость в воде на холоду. Эта особенность вообще свойственна солям-неэлектролитам любого типа.

2. СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАЦИДОДИАМИНОВОГО ТИПА

Общая формула ионов этого типа может быть написана в виде $[MeA_2X_4]^{n-4}$ (где n — заряд центрального иона). При $n > 4$ комплексный ион должен быть катионом и соответствующая соль выразится формулой $[MeA_2X_4]X_{n-4}$. При $n = 4$ соли должны быть

* В данном случае подразумевается *цис-* и *транс*-положение групп NH_3 друг относительно друга. *Цис*-изомером здесь называют соединение, в котором все три молекулы NH_3 лежат на одной грани октаэдра.

неэлектролитами. Наконец, при $n < 4$ мы будем иметь дело с комплексным анионом, входящим в состав соли $R_{4-n}[MeA_2X_4]$ (где R — одновалентный положительный ион). Разумеется, эти соотношения справедливы только для тех случаев, когда координированные *нейтральные* молекулы не диссоциируют в сколько-нибудь заметной степени на ионы. В связи с предыдущим нетрудно представить себе характер изменения заряда комплексного иона при любых случаях замены одновалентных кислотных остатков многовалентными, обладающими различными значениями координационной емкости.

Характерные представители соединений этого типа известны среди производных Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV) и Sn(IV).

Раньше других аммиакатов кобальта была получена описанная еще в 1866 г. соль эмпирического состава $Co(NO_2)_3 \cdot NH_4NO_2 \cdot 2NH_3$. Изучение реакций двойного обмена с участием этой соли, а также измерение величины ее молекулярной электропроводности однозначно приводит к координационной формуле $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

Соль эта была получена среди ряда других продуктов при окислении кислородом воздуха раствора $CoCl_2$ в присутствии $NaNO_2$, NH_4Cl и небольшого количества аммиака.

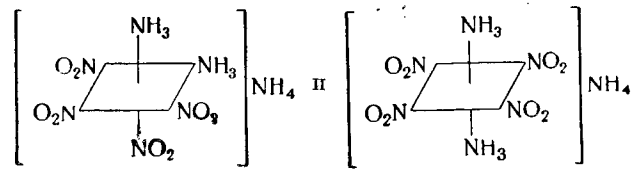
Рациональное название этой соли — тетранитродиаммин-кобальтиат аммония. С помощью реакций обменного разложения можно легко приготовить также калийную, серебряную и ряд других солей кислоты $H[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$. Сама кислота пока еще не получена.

Приведем величины молекулярной электропроводности для соли $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$:

V	μ
250	92,7
500	96,3

Эти величины вполне характерны для двойного электролита (стр. 30).

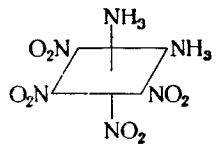
Эта соль должна была бы существовать в виде двух изомерных модификаций:



но пока известна одна только форма. На вопрос о строении этой соли пытались ответить, с одной стороны, Ризенфельд и Клемент[17], а с другой, — Шибата и Маруки[18]. Ризенфельд и Клемент действовали на растворы солей $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ этилендиамином и получили при этом неэлектролит состава $[CoEnNH_3(NO_2)_3]$ согласно уравнению реакции:

$$Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4] + En \longrightarrow MeNO_2 + [CoEnNH_3(NO_2)_3] + NH_3$$

На основании этого указанные авторы сделали вывод о *транс*-конфигурации исходного продукта. Они исходили при этом из представления о том, что поскольку, судя по составу конечного продукта, аммиак вообще может замещаться этилендиамином и поскольку этилендиамин должен занять две соседние вершины октаэдра, в случае *цис*-строения исходной соли этилендиамин должен был бы вытеснить обе молекулы аммиака. Факт вытеснения только *одной* молекулы аммиака был истолкован как доказательство того, что две молекулы не могут быть вытеснены в силу их *транс*-расположения относительно друг друга. Однако, как будет ясно из последующего рассмотрения взаимного влияния координированных групп (глава VIII), выводы Ризенфельда и Клемента не вполне убедительны. Наиболее подвижной, легко замещаемой группой в ионе



должна быть одна из нитрогрупп, находящихся в *транс*-положении друг к другу (стр. 339 и сл.). Одна из этих нитрогрупп и замещается в первую очередь этилендиамином. Далее же происходит замыкание этилендиаминового цикла с вытеснением одной из молекул, стоящих рядом с первоначально вытесненной нитрогруппой. Такими группами являются: NO_2, стоящая в *транс*-положении к NH_3, и NH_3 в *транс*-положении к NO_2. Из названных групп вторая гораздо более лабильна, и поэтому результат Ризенфельда и Клемента вполне согласуется с *цис*-конфигурацией исходной соли.

Шибата и Маруки удалось расщепить на оптические антиподы соль $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$, полученную из соли $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ действием щавелевой кислоты. Этот результат, казалось бы, говорит в пользу *цис*-строения последней соли. Однако Томас [19], изучавший взаимодействие $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ со щавелевой кислотой, установил, что при этом получается смесь двух изомерных солей $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$, которые могут быть разделены дробной кристаллизацией.

Существенный сдвиг в вопросе о строении тетранитродиамминкобальтиона был достигнут с помощью рентгеноструктурного анализа. Сначала Уэллс [20] доказал, что в соли $Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ обе молекулы аммиака находятся в *транс*-положении друг к другу. Данные Уэллса были в основном подтверждены и несколько уточнены Э. А. Гилинской [21]. Далее, Г. Б. Бокием и Э. А. Гилинской [22] было доказано *транс*-расположение молекул аммиака в $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$. Для калийной соли это было доказано как рентгеноструктурным, так и кристаллооптическим методами (стр. 271), для аммонийной соли — только кристаллооптическим методом.

В данном случае мы можем видеть большую надежность прямого физического метода определения конфигурации по сравнению с химическими методами.

Кроме соли $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и генетически с ней связанной только что упомянутой соли $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$, к типу тетрацидодиаминовых солей относятся еще следующие соединения Co(III): $Me[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$, $Me[CoD_2H_2(NO_2)_2]$ и $Me[CoAc_2(NO_2)_2]$. В последней формуле Ac — остаток ацетилацетона $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$. Ацетилацетон (вернее, его энольная форма $CH_3—COH=CH—CO—CH_3$), как и диметилглиоксим, весьма склонен к образованию комплексов, относящихся к категории внутренних комплексных солей. Строение производных ацетилацетона будет рассмотрено в специальном разделе, посвященном внутренним комплексным солям (глава XI).

Из тетрацидодиаминовых комплексов Cr(III) наиболее давно известным является соль эмпирического состава $Cr(NCS)_3 \cdot NH_4SCN \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$. Координационная формула этого соединения представляется в виде $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]NH_4 \cdot H_2O$. Соль эта, следовательно, может быть рационально названа тетрароданодиамминхромиат аммония.

Однако как эту соль, так и другие, образующиеся из нее путем замены аммония на другие катионы, часто называют просто солями Рейнеке. Свободную кислоту $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, которая может быть получена при взаимодействии $Ba[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2$ с разбавленной серной кислотой, также часто называют кислотой Рейнеке. В литературе даже встречается иногда и (малоудачный) термин рейнекеат, применяемый для обозначения солей Рейнеке.

Соль $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ была получена при взаимодействии бихромата аммония с расплавленным роданидом аммония. Реакция протекает очень бурно, и получается красная масса. При обработке этой массы горячим этиловым спиртом можно извлечь из нее весь неизмененный избыток NH_4NCS. Остаток при растворении в воде и обработке хлоридом аммония дает блестящие красные кристаллы $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$. При этой реакции происходит восстановление бихромата до Cr(III), который и образует комплекс. Пространственное строение его было выяснено с помощью рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что молекулы аммиака, как и в соли Эрдмана, расположены в *транс*-положении друг к другу (Такеуши и Сайто [23]). В этой же работе было также показано, что в анионе соли Рейнеке роданогруппа связана с хромом при посредстве атома азота.

Получены также производные иона тетрароданодиамминхромиата, содержащие вместо одной роданогруппы остаток OH, т. е. соли типа $Me[Cr(NH_3)_2(NCS)_3OH]$. Также получены диоксалатодиамминхромиаты типа $Me[Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$, тетрароданодипиридинхромиаты $Me[CrPy_2(NCS)_4]$ и другие аналогичные соли.

Эти соли еще нуждаются в детальном стереохимическом изучении.

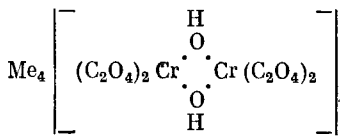
В этом отношении лучше изучены диоксалатодиаквохромиаты состава $Me[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$, которые в соответствии с требованиями, налагаемыми октаэдрической моделью, действительно получены в двух изомерных модификациях. Соли одного ряда окрашены в фиолетовый, а соли другого в розово-красный цвет. Соли обоих рядов получаются одновременно в условиях действия щавелевой кислоты на бихроматы. Обе соли показывают в растворе кислую реакцию за счет диссоциации по уравнениям

$$[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)OH(C_2O_4)_2]^{2-} + H^+$$

и

$$[Cr(H_2O)(OH)(C_2O_4)_2]^{2-} \rightleftarrows [Cr(OH)_2(C_2O_4)_2]^{3-} + H^+$$

При осторожном действии щелочей на диоксалатодиаквохромиаты можно выделить соли типа $Me_2[Cr(H_2O)(OH)(C_2O_4)_2]$, при более энергичном воздействии концентрированных щелочей могут быть получены соли дигидроксодиоксалаторяда, т. е. $Me_3[Cr(OH)_2(C_2O_4)_2]$. Как соли $Me_2[Cr(H_2O)(OH)(C_2O_4)_2]$, так и $Me_3[Cr(OH)_2(C_2O_4)_2]$ существуют в виде геометрически изомерных модификаций. Определение конфигурации в данном случае было произведено на основании установления генетической связи с диоловыми солями:



Приводим схему, изображающую взаимные превращения только что описанных солей:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2C_2O_4 \longrightarrow$$

цис-диаквосоли (фиолетового цвета) — *цис*-гидроксоаквосоли (зеленого цвета) — *цис*-дигидроксосоли (зеленого цвета)

$$K_2Cr_2O_7 + H_2C_2O_4 \longrightarrow$$

транс-диаквосоли (розово-красного цвета) — *транс*-гидроксоаквосоли (коричневого цвета) — *транс*-дигидроксосоли (зеленого цвета)

Благодаря работам Л. А. Чугаева и В. В. Лебединского с сотрудниками был синтезирован ряд диоксиминов Co(III), Rh(III) и Ir(III), относящихся к соединениям тетрацидодиаминового типа. Эти соединения имеют состав $Me^I[Me^{III}D_2H_2X_2]$ (где Me^I, находящийся во внешней сфере одновалентный металл, Me^{III}—Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, а X — одновалентный кислотный остаток).

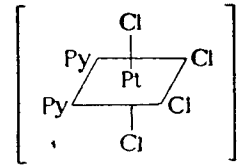
В 1945 г. В. В. Лебединский и Е. В. Шендерецкая [24] синтезировали соль $K[Rh(NH_3)_2(NO_2)_4]$, по составу аналогичную соли Эрдмана.

Из тетрацидодиаминовых комплексов Ir(III), кроме уже названных диоксиминов состава $Me[IrD_2H_2X_2]$ (известна также соответствующая свободная кислота), следует упомянуть соли состава $Me[IrPy_2Cl_4]$, полученные при действии пиридина на гексахлороиридиат аммония $(NH_4)_3[IrCl_6]$, а также тетрахлородиаквоиридиаты состава $Me[Ir(H_2O)_2Cl_4]$.

Те и другие соли известны в двух формах, находящихся друг к другу в отношении *цис-транс*-изомерии. Одна из модификаций $Me[IrPy_2Cl_4]$ окрашена в оранжевый цвет, вторая — в красный. При действии сильных окислителей соли $Me[IrPy_2Cl_4]$ могут быть переведены в изомерные соединения четырехвалентного иридия $[IrPy_2Cl_4]$, также являющиеся характерными представителями тетрацидодиаминового типа. Учитывая четырехвалентность центрального атома, легко видеть, что эти последние соединения должны быть (и на самом деле являются) неэлектролитами. Переход соединений Ir(III) в соединения Ir(IV) выражается уравнением типа:

$$2K[IrPy_2Cl_4] + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + 2[IrPy_2Cl_4]$$

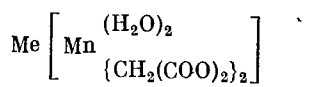
Оранжевая соль $K[IrPy_2Cl_4]$ при окислении дает черную соль $[IrPy_2Cl_4]$, характеризующуюся наличием резко выраженного дихроизма и изоморфную с *цис*-формой соответствующего соединения Pt(IV):



Основываясь на этом, Дэлепин [25] предположительно приписывает обеим указанным солям *цис*-конфигурацию. Красному изомеру $Me[IrPyCl_4]$ и черному продукту его окисления состава $[IrPy_2Cl_4]$, не показывающему явления дихроизма, тем самым приписана *транс*-конфигурация. Пространственное строение упомянутых выше тетрахлородиаквоиридиатов $Me[Ir(H_2O)_2Cl_4]$ еще не установлено.

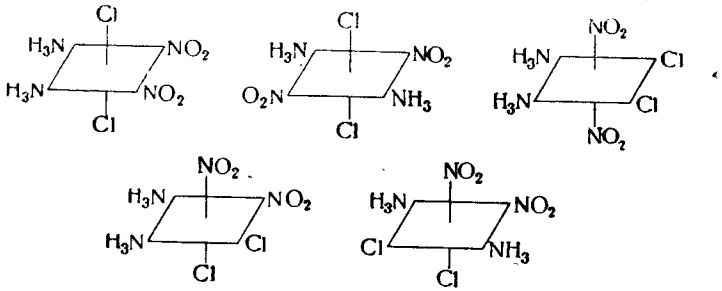
Дэлепин [26] синтезировал также изомерные соли Rh(III) состава: $Me[RhPy_2Cl_4]$, $Me[RhPy_2NO_2Cl_3]$, $Me[RhPy_2OHCl_3]$, а также $[RhPy_2H_2OCl_3]$.

Отдельные представители соединений тетрацидодиаминового типа известны также для Mn(III). В частности, для марганца описаны соли состава:



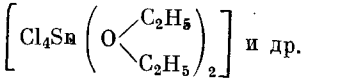
Чрезвычайно характерные тетрацидодиамины Pt(IV) состава $[PtA_2X_4]$ уже упоминались выше в связи с рассмотрением методов определения конфигурации геометрически изомерных соединений (стр. 170).

И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской [27] были подробно изучены относящиеся к этому типу так называемые соли Бломстранда состава $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$. Им удалось синтезировать все пять теоретически возможных геометрических изомеров этого состава, а именно:



Следует еще упомянуть о многочисленных относящихся к данному типу соединениях Sn(IV). Безводный тетрахлорид олова дает ряд продуктов присоединения с разнообразными веществами за счет дополнения атомом олова своего к. ч. до 6. Так, можно привести соединения следующего состава:

$[SnPy_2Cl_4]$, $[Sn(CH_3CN)_2Cl_4]$, $[Sn\{(C_2H_5)_2S\}_2Cl_4]$

 и др.

3. СОЕДИНЕНИЯ ПЕНТАЦИДОМОНОАМИНОВОГО ТИПА

Общая формула пентацидомоноаминового иона может быть написана в виде $[MeAX_5]^{n-5}$ (где n — формальная валентность Me, а $(n-5)$ — соответственно заряд комплексного иона). Из этой формулы видно, что катионные комплексы этого типа могли бы производиться только от шести- и более высоковалентных центральных атомов. В случае пятивалентных центральных атомов должны получаться соли-неэлектролиты $[MeAX_5]^0$.

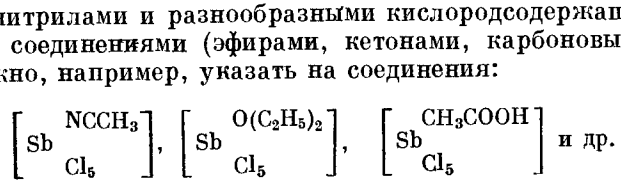
Если валентность центрального атома меньше пяти, то соответствующие комплексы будут иметь анионный характер.

Так, общая формула пентацидомоноаминов четырехвалентных элементов имеет вид $R[MeAX_5]$ (где R — одновалентный металл, находящийся во внешней сфере).

Для трех-, двух- и одновалентных центральных атомов соответственно будем иметь $R_2[MeAX_5]$, $R_3[MeAX_5]$, $R_4[MeAX_5]$.

Соединений рассматриваемого типа известно относительно немного. Катионных комплексов подобного типа мы не знаем.

Неэлектролиты состава $[MeAX_5]$ известны для производных Sb(V). В частности, описаны продукты присоединения пентахлорида сурьмы с нитрилами и разнообразными кислородсодержащими органическими соединениями (эфирами, кетонами, карбоновыми кислотами). Можно, например, указать на соединения:

 и др.

Из производных четырехвалентных центральных атомов нужно указать на соединения Pt(IV), Ir(IV) и Zr(IV). Типичными пентацидомоноаммин̆ами Pt(IV) являются соли состава $Me[PtNH_3Cl_5]$ (где Me — одновалентный катион). Рационально эти соли должны быть названы пентахлоромоноамминплатеатами. На практике они часто называются солями Косса. Соли состава $Me[PtNH_3Cl_5]$ обычно получают путем окисления соответствующих производных Pt(II) (называемых также солями Косса) состава $Me[PtNH_3Cl_3]$. Уравнение соответствующего окислительного процесса может быть написано в виде:

$$Me[PtNH_3Cl_3] + Cl_2 \longrightarrow Me[PtNH_3Cl_5]$$

Способов получения солей $Me[PtNH_3Cl_3]$ коснемся в главе V.

Кроме аммиачной соли типа $Me[PtNH_3Cl_5]$, известна также пиридиновая соль состава $Me[PtPyCl_5]$. Она может быть приготовлена, с одной стороны, путем окисления соли $Me[PtPyCl_3]$ (так же, как и аммиачное производное), а с другой, — при нагревании гексахлороплатеата пиридиния $(C_5H_5NH)_2[PtCl_6]$.

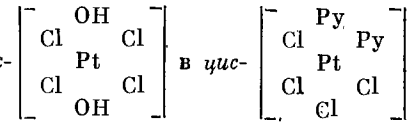
При нагревании $(C_5H_5NH)_2[PtCl_6]$ одна молекула пиридина внедряется в комплексный ион согласно уравнению

$$(C_5H_5NH)_2[PtCl_6] \longrightarrow [PtCl_5C_5H_5N](C_5H_5NH) + HCl$$

При помощи реакций двойного обмена оказывается возможным варьировать катионы, связанные с комплексным анионом $[PtCl_5Py]^-$.

Наряду с упомянутым моноамином при нагревании $(C_5H_5NH)_2[PtCl_6]$ получается также продукт внедрения второй молекулы пиридина в комплекс, т. е. соль $[PtPy_2Cl_4]$, для которой доказана *цис*-конфигурация.

Как показали А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов [28], подобная реакция внедрения еще легче идет с гексахлороплатеатами, в которых два атома хлора замещены гидроксилами, т. е. с соединениями состава $(PyH)_2[PtCl_4(OH)_2]$. При этом легко происходит внедрение двух молекул пиридина с образованием $[PtPy_2Cl_4]$. Весьма любопытно, что эта реакция сопровождается перегруппировкой:



Перегруппировку эту можно объяснить, исходя из рассматриваемых далее закономерностей взаимного влияния координированных групп.

Соединения состава $Me[IrPyCl_5]$ описаны и для Ir(IV). Они могут быть получены путем окисления хлором соединений иридия (III) $Me_2[IrPyCl_5]$, также являющихся представителями соединений рассматриваемого типа.

К пентацидомоноаминовым соединениям, по-видимому, относятся также производные Zr(IV) состава $Me[ZrF_5H_2O]$.

Из соответствующих производных трехвалентных металлов, кроме уже упомянутых соединений Ir(III), нужно указать также на моноаммины того же Ir(III), Rh(III) и Co(III). Моноаммины Rh(III) и Ir(III) состава $Me_2[RhNH_3Cl_5]$ и $Me_2[IrNH_3Cl_5]$ были получены В. В. Лебединским [29] в условиях, допускающих очень мягкое воздействие аммиака на внутреннюю сферу соответствующих гексахлоропроизводных. В частности, он действовал на $Me_3[RhCl_6]$ или $Me_3[IrCl_6]$ в водном растворе ацетатом аммония, образующим аммиак за счет процесса гидролиза.

Моноаммины Co(III) долго оставались неполученными, и восполнение этого пробела удалось только недавно, когда Дювалем [30] были получены соли состава $Me_2[Co(NH_3)(BO_2)_5]$, являющиеся первыми представителями пентацидомоноаминов Co(III).

К группе пентацидомоноаминов можно отнести и так называемые нитропруссиды, т. е. производные железа, содержащие во внутренней сфере пять остатков CN^- и одну молекулу NO. Примером нитропруссидов может служить нитропруссид натрия $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$.

Отнесение нитропруссидов к пентацидомоноаминам может быть осуществлено, если допустить, что молекула NO связана побочной валентностью и играет роль нейтральной частицы. При таком положении железо в нитропруссиде натрия следует считать трехвалентным. Нитропруссидам соответствуют также настоящие моноаммины Fe(III), имеющие состав $R_2[FeNH_3(CN)_5]$.

Весьма любопытно, что это последнее соединение не удается получить непосредственно из нитропруссидов действием аммиака. В этих условиях вытесняемая молекула NO восстанавливает Fe(III) до Fe(II), причем получаются пентацианомоноамминферроаты.

Реакция действия NH_3 на нитропруссид натрия может быть изображена уравнением:

$$Na_2[Fe^{III}(NO)(CN)_5] + H_2O + 2NH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \begin{matrix} Na_2 \\ NH_4 \end{matrix}\left[Fe^{II}NH_3(CN)_5\right] + HNO_2$$

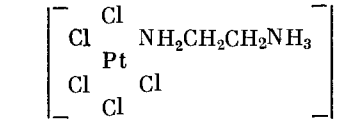
Пентацианомоноамминферриаты $Me_2[FeNH_3(CN)_5]$ получаются путем окисления пентацианомоноамминферроатов. Однако надо иметь в виду, что ряд исследователей считает нитропруссид натрия производным Fe(II), содержащим во внутренней сфере положительно заряженную группу NO.

Описаны также нитрозосоединения Os(III) состава $Me_2[Os(NO)Cl_5]$ и соответствующие производные рутения $Me_2[Ru(NO)Cl_5]$.

Наконец, можно указать, что существует некоторое количество соединений рассматриваемого типа, содержащих в составе комплексного иона одну молекулу воды. Сюда относятся такие соединения, как $Me_2[Cr(H_2O)Cl_5]$, $Me_2[Ir(H_2O)Cl_5]$ и др.

Простейшие соединения пентацидомоноаминового типа не должны показывать явлений геометрической изомерии, которая возможна лишь, если разнообразить состав внутренней сферы путем введения *различных* кислотных остатков.

Теоретически может существовать своеобразный класс моноаминов, содержащих во внутренней сфере амин с координационной емкостью более единицы. Так, можно представить себе соль Косса, в которой молекула аммиака была бы заменена молекулой этилендиамина. В этом случае побочная валентность второй группы NH_2 насыщалась бы за счет присоединения иона водорода. Строение соответствующего соединения представлялось бы формулой



Такое соединение, которое должно было бы вести себя, как слабая кислота, можно было бы рассматривать как существующий в свободном состоянии замещенный аммоний $R—NH_3$.

4. ГЕКСАЦИДО-СОЕДИНЕНИЯ

К типу гексацидо-соединений относится огромное количество комплексов типа двойных солей. Общей формулой гексацидоиона является $[MeX_6]^{n-6}$. Из общей формулы видно, что соединения этого

типа могут производиться от элементов, валентность которых меняется от +6 до +1. При $n = 6$ соединение $[MeX_6]$ должно представлять собой неэлектролит, при $n = 5$ — соль с одновалентным анионом $[MeX_6]^-$, при $n = 4$ — соль с анионом $[MeX_6]^{2-}$ при $n = 3$ — соль с анионом $[MeX_6]^{3-}$, при $n = 2$ — соль с анионом $[MeX_6]^{4-}$ и, наконец, при $n = 1$ — соль с анионом $[MeX_6]^{5-}$.

Громадное разнообразие гексацидо-соединений обусловлено тем, что роль Me могут играть различные элементы, а роль X — как всевозможные одновалентные кислотные остатки, так и многовалентные, причем могут существовать многочисленные смешанные типы.

Если пытаться сопоставлять известные гексацидо-соединения, то удобно сделать это на основе валентности (заряда) центрального атома.

Почти для каждого элемента, способного проявлять формальную валентность +3 и +4, известны соединения этого типа. При этом совершенно не обязательно, чтобы роль Me играл именно металл. Известны многочисленные представители гексацидо-соединений, в которых роль центрального атома играет атом неметалла. Достаточно, например, вспомнить о характерных и прочных гексафторо-силицеатах общей формулы $Me_2[SiF_6]$.

Наряду с аммиакатами гексацидо-соединения играли очень существенную роль в развитии теоретических представлений о строении комплексных соединений. О попытках отобразить структуру соединений этого типа на основе классического учения о валентности было уже сказано на стр. 92.

При рассмотрении гексацидо-соединений (и вообще комплексов типа двойных солей) с полной ясностью видно, что комплексообразование отнюдь не является уделом немногих «избранных» элементов, но представляется свойством, присущим вообще всем элементам.

Если учесть очень большие различия в химической природе элементов, которые могут быть центральными атомами в соединениях гексацидо-типа, становится понятно, что и сами гексацидокомплексы должны сильно различаться в отношении всей совокупности физических и химических свойств. Однако общим у них всех является наличие комплексного иона, состоящего из центрального атома и координированных кислотных остатков, в совокупности занимающих шесть координационных мест. Степень прочности этого комплексного иона, его отношение к химическим реагентам, окраска и другие свойства могут колебаться в широчайших пределах в зависимости от природы центрального атома, его заряда и природы координированных групп. Роль координированных кислотных остатков могут играть ионы: фтор, хлор, бром, иод, циан, родан, нитрит, нитрат, сульфат, карбонат, оксалат, формиат и многие другие.

Не следует думать, что любой центральный ион способен координировать любые кислотные остатки. Существует некоторое соответствие между природой центрального иона и природой легко координируемых им кислотных остатков. Так, Si(IV) или P(V) дают устойчивые и характерные гексацидо-комплексы с ионами фтора, но не дают соответствующих комплексов ни с ионами других галогенов, ни с ионами циана или родана. Алюминий (III) легко образует ионы AlF_6^{3-}, но не дает подобного типа комплексов с другими галогенами. Наряду с этим алюминий весьма легко дает гексацидо-комплексы с щавелевой кислотой (соли $Me_3[Al(C_2O_4)_3]$), но не дает характерных комплексов шестерного типа с ионом циана. Железо (III) дает прочные гексацидо-комплексы с ионами фтора и с ионами циана или родана, но для него не характерны гексацидо-комплексы с ионами хлора, брома или иода. Золото (III) в большинстве образуемых им комплексов типа двойных солей показывает к. ч. 4, однако с нитрат-ионами оно дает также соли типа $Me_3[Au(NO_3)_6]$. Подобного же рода гексанитратосоли характерны для ряда редкоземельных элементов.

Эти факты представляют значительный интерес, поскольку мы уже знаем из предыдущего, что нитратогруппа мало склонна удерживаться во внутренней сфере многих типичных комплексообразователей (кобальта, хрома, платины, палладия и т. п.).

Приведенные немногочисленные примеры показывают громадную роль химической индивидуальности иона-комплексообразователя. Нельзя говорить вообще о склонности или несклонности к комплексообразованию того или иного металла или того или иного аниона. Нужно помнить, что тенденция к комплексообразованию является, вообще говоря, специфичной для данной пары партнеров.

Если тем не менее часто говорят о типичных и нетипичных комплексообразователях, а также о большей или меньшей тенденции к комплексообразованию того или иного кислотного остатка, то это является результатом статистического подхода к экспериментальному материалу с преимущественным учетом наиболее часто встречающихся и наиболее важных в практическом отношении случаев (см. главу XII).

Так, кобальт, хром, металлы платиновой группы, медь, золото считаются типичными комплексообразователями потому, что соли этих металлов дают характерные и устойчивые комплексы с самыми разнообразными молекулами, причем образуются соответственно аммиакаты, аминаты, гидраты, эфираты, двойные соли, внутренние комплексные соли и т. п. Элементы, способность к комплексообразованию которых более специфична и устойчивость образуемых комплексов меньше, относятся к менее типичным комплексообразователям. Точно так же анионы, вступающие в прочное неионогенное сочетание с большинством упомянутых тяжелых металлов, считаются более склонными к комплексообразованию, чем такие анионы, как ClO_4^-, NO_3^- и т. п. Все же следует помнить, что подобного рода деление является в конечном итоге относительным.

В большом числе случаев факторы, определяющие преимущественную склонность данного центрального иона к сочетанию с данным

анионом и регулирующие величину проявляемого при этом центральным ионом координационного числа, могут быть сводимы, в первом приближении, к зарядам, радиусам и поляризационной характеристике взаимодействующих компонентов комплекса. Соответствующие вопросы будут затронуты в главах VII и IX.

Все же таким путем еще далеко не всегда удается дать достаточно детализированное объяснение некоторым оттенкам специфичности взаимодействия.

Прежде чем перейти к обзору типичных представителей соединений гексацидо-типа, надо подчеркнуть, что к этому разделу относятся не только комплексные соли, но и соответствующие свободные кислоты. Кислоты эти в ряде случаев удается выделить в кристаллическом состоянии (чаще в виде кристаллогидратов, представляющих собой по существу соли гидроксония). Так как гексацидокислоты формально можно рассматривать как продукты сочетания соли или галогеноангидрида с несколькими молекулами кислоты (например, $Fe(CN)_2 \cdot 4HCN$ или $PF_5 \cdot HF$), то ясно, что основность их должна зависеть от валентности центрального атома.

Если ограничиться рассмотрением случая гексацидокислот, образуемых присоединением к соли n-валентного металла или к соответствующему галогеноангидриду 6 — n молекул одноосновной кислоты типа HX, то основность таких гексацидокислот должна колебаться от 1 до 5. Подобные соединения представляют собой, как правило, довольно сильные кислоты. По мере увеличения основности все в большей степени сказывается ступенчатый характер электролитической диссоциации. К сожалению, пока еще мало данных по количественному измерению величин соответствующих констант.

Диссоциация кислоты $H_4[Fe(CN)_6]$ изучалась Б. В. Некрасовым и Г. В. Зотовым [31]. Первые два иона водорода диссоциируют в сильной степени, а для двух следующих удалось определить константы диссоциации ($K_3 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-5}$).

Характер ионного распада солей гексацидо-типа, как известно, подчинен закономерностям ионного распада сильных электролитов. Следует отметить у солей, содержащих высокозаряженные комплексные анионы, тенденцию давать при реакциях обменного разложения соли с несколькими катионами. Так, хорошо известны гексацианоферроаты типа $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ или $K_2Ca[Fe(CN)_6]$, а также гексанитрокобальтиаты типа $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. С другой стороны, многовалентные комплексные катионы часто дают соли с несколькими анионами (например $[Pt(NH_3)_5Cl]^{SO_4}_{Cl}$).

Примером гексацидо-соединений — неэлектролитов может служить шестифтористая сера SF_6. Общеизвестная химическая инертность этого соединения объясняется не только прочностью связи между серой и фтором, но также полным экранированием поля шестивалентной серы ионами фтора.

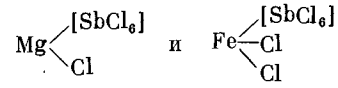
В качестве производных пятивалентных центральных атомов, представляющих собою двойные электролиты, могут быть приведены прежде всего продукты соединения пентахлорида сурьмы с хлористым водородом и хлоридами щелочных металлов. Эти продукты, довольно легко образующиеся при прямом взаимодействии компонентов, отвечают формуле $Me[SbCl_6]$. Известна и сама свободная кислота $H[SbCl_6] + 4{,}5H_2O$, образующая зеленовато-желтые кристаллы. На этих соединениях очень отчетливо видно стабилизирующее действие комплексообразования. Как известно, $SbCl_5$ бурно реагирует с водой с образованием HCl и сурьмяной кислоты. Однако соединения $Me[SbCl_6]$ довольно устойчивы в водном растворе.

Хотя добавление $AgNO_3$ к свежеприготовленным растворам солей $Me[SbCl_6]$ и вызывает появление осадка AgCl, но таким образом может быть осаждено всего лишь около одной двенадцатой хлора, содержащегося в соединении (реакция на холоду).

Получен также ряд гексахлоростибанатов, содержащих многовалентные катионы. Так, наряду с $Rb[SbCl_6]$, $Li[SbCl_6] \cdot H_2O$, $[Ag(NH_3)_2][SbCl_6]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2][SbCl_6]$ описаны соли $Ca[SbCl_6]_2 \cdot 9H_2O$, $Al[SbCl_6]_3 \cdot 15H_2O$, $[Cr(H_2O)_6][SbCl_6]_3 \cdot 6H_2O$, $[Zn(NH_3)_4][SbCl_6]_2$, $[Ni(NH_3)_6][SbCl_6]_2$ и др.

Любопытно, что наряду с солями нормального состава некоторые многовалентные катионы дают также продукты, в которых валентность их насыщена как анионами $[SbCl_6]^-$, так и иными анионами. Так, $SbCl_5$, сочетаясь с хлоридом магния, дает соль эмпирического состава $SbCl_5 \cdot MgCl_2 \cdot 10H_2O$. Соответственно с хлоридом железа (III) получается соль $SbCl_5 \cdot FeCl_3 \cdot 8H_2O$.

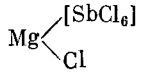
Исследование этих солей с помощью взаимодействия с $AgNO_3$ показывает, что «лишний» хлор, т. е. хлор, не входящий в анион $[SbCl_6]$, легко осаждается серебром. Таким образом, если не предрешать вопроса о функции кристаллизационной воды, то строение подобных солей может быть изображено формулами



Часть воды во всяком случае связана с катионами.

Если бы реакция с $AgNO_3$ не указывала на различие функции отдельных ионов хлора, то можно было бы думать, что ионы хлора все входят в состав комплекса и что мы имеем здесь дело с соединениями, центральный атом которых показывает более высокое координационное число, чем 6. Так, можно было бы придать соли магния формулу $Mg[SbCl_7] \cdot 10H_2O$, а соли железа — $Fe[SbCl_8] \cdot 8H_2O$. Однако, не говоря уже о малой вероятности столь легкого изменения величины координационного числа, эти формулы опровергаются приведенными выше опытными данными.

Соли типа



очень интересно было бы изучить рентгенографическим методом. Л. Кольдиц [32] показал, что при взаимодействии пентахлорида сурьмы с безводным фтористым водородом образуются комплексные кислоты $H[SbCl_aF_{6-a}]$. Известны также гексабромостибанаты, ведущие себя совершенно аналогично хлоропроизводным.

Очень интересным примером гексацидо-производных пятивалентных элементов могут служить гексафторофосфаты общей формулы $Me[PF_6]$. Соответствующая свободная кислота $H[PF_6]$ образуется при внесении P_2O_5 в 40%-ный раствор плавиковой кислоты или при нагревании P_2O_5 с NH_4F при 135° С·$H[PF_6]$ представляет собой сильную кислоту. Соли ее бесцветны. Комплексный ион $[PF_6]^-$ весьма устойчив (выдерживает длительное нагревание со щелочами). $H[PF_6]$ и ее соли можно рассматривать как комплексы типа двойных солей, образованные сочетанием типичного галогеноангидрида с молекулой HF или MeF. Наряду с $H[PF_6]$ при взаимодействии P_2O_5 с HF образуются также $H_2[PO_3F]$ и $H[PO_2F_2]$.

Не останавливаясь на некоторых других, менее изученных гексацидопроизводных пятивалентных элементов, перейдем к соединениям четырехвалентных элементов.

Здесь известно огромное количество гексацидо-соединений, в которых роль центрального атома играют Pt(IV), Pd(IV), Ir(IV), Os(IV), Ru(IV), Mn(IV), Se(IV), Fe(IV), Sb(IV), Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), Zr(IV), Th(IV) и т. п.

Подробно изучены гексацидоплатеаты $Me_2[PtX_6]$.

Свободная кислота $H_2[PtCl_6]$ легко получается путем растворения металлической платины в царской водке с последующим пропариванием с соляной кислотой для удаления следов азотной кислоты. Добавление к раствору $H_2[PtCl_6]$ солей, содержащих катионы NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ и Ag^+, приводит к выпадению труднорастворимых хлороплатинатов (или гексахлороплатеатов) соответствующих металлов. Путем использования реакций двойного обмена или же посредством прямой нейтрализации кислоты $H_2[PtCl_6]$ соответствующими основаниями могут быть получены гексахлороплатеаты с разнообразнейшими катионами. Ион $[PtCl_6]^{2-}$ является весьма прочным в растворе комплексным ионом. Октаэдрический тип его строения доказан рентгенографическим анализом.

Путем взаимодействия при нагревании с избытком KBr или KI соли типа $K_2[PtCl_6]$ могут быть превращены в $K_2[PtBr_6]$ или $K_2[PtI_6]$. Последние соли характеризуются в растворе очень интенсивной окраской, позволяющей использовать их для целей качественного обнаружения платины. * В твердом состоянии гексахлороплатеаты окрашены в характерный желтый цвет, гексабромоплатеаты — в интенсивно красный, а гексаиодоплатеаты — в черный цвет. Известны также ярко-красные гексароданоплатеаты $Me_2[Pt(SCN)_6]$ и триоксалаты $Me_2[Pt(C_2O_4)_3]$.

В 1961 г. И. И. Черняевым, А. А. Назаровой и А. С. Мироновой [34] синтезированы гексанитроплатеаты состава $K_2[Pt(NO_2)_6]$, оставшиеся долгое время неизвестными. Путь их синтеза может быть изображен следующими уравнениями:

$$K_2[Pt(NO_2)_4] \xrightarrow[\text{окислы азота}]{\text{конц. } HNO_3} K_2[Pt(NO_2)_4NONO_3] \longrightarrow K_2[Pt(NO_2)_6]$$

Гексацианоплатеаты $Me_2[Pt(CN)_6]$ пока еще не описаны, хотя соответствующие производные Pt(II) типа $Me_2[PtX_4]$ известны с давних пор **.

Получено очень большое количество гексацидоплатеатов смешанного типа, например $Me_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]$ или $Me_2[Pt(C_2O_4)_2Cl_2]$, легко образующихся при окислении хлором соединений Pt(II). Известен ряд соединений, в которых ионы хлора гексахлороплатеата последовательно замещаются ионами гидроксила. Так, описаны соли $Me_2[PtCl_5OH]$, $Me_2[PtCl_4(OH)_2]$, $Me_2[PtCl_3(OH)_3]$, $Me_2[PtCl_2(OH)_4]$, $Me_2[PtCl(OH)_5]$ и, наконец, $Me_2[Pt(OH)_6]$.

Гексацидоиридеаты $Me_2[IrX_6]$ и гексацидопалладеаты $Me_2[PdX_6]$ также известны для разных Me и разных X. И те и другие, будучи построены аналогично гексацидоплатеатам (октаэдрический тип строения) и будучи относительно устойчивы в отношении гидратационных процессов, отличаются от производных Pt(IV) тем, что они довольно легко (особенно палладеаты) претерпевают восстановление, переходя в соединения, отвечающие производным Ir(III) и Pd(II). При этом нужно отметить, что восстановление гексацидоиридеатов происходит с сохранением неизменного координационного типа (ион $[IrX_6]^{2-}$ переходит в ион $[IrX_6]^{3-}$), а восстановление гексацидопалладеатов, так же как и гексацидоплатеатов, сопровождается потерей двух остатков X и переходом в соединения, характеризующиеся к. ч. 4.

Так, ионы $[Pt^{IV}X_6]^{2-}$ и $[Pd^{IV}X_6]^{2-}$ при восстановлении переходят в ионы $[Pt^{II}X_4]^{2-}$ и $[Pd^{II}X_4]^{2-}$. Подробнее об этих процессах речь будет в главе IX.

Для смешанных гексацидоиридиатов на примере соединений $Me_3[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$ установлена требуемая координационной теорией геометрическая изомерия.

Аналогами гексахлороплатеатов являются соответствующие производные Sn(IV) и Pb(IV), т. е. соли состава $Me_2[SnCl_6]$ и $Me_2[PbCl_6]$.

---

* О применении образования иодопроизводных Pt(IV) для колориметрического определения платины см. И. В. Тананаев [33].

** Синтез гексацианоплатеатов описан И. И. Черняевым и А. В. Бобковым [35].

Эти соли можно рассматривать как продукты сочетания $SnCl_4 + 2KCl$ и соответственно $PbCl_4 + 2KCl$. В водном растворе они диссоциируют согласно уравнению:

$$Me_2[MeCl_6] \rightleftarrows 2Me^+ + [MeCl_6]^{2-}$$

Аналогия выражается не только в составе комплексных ионов и в типе ионного распада, но и во многих других отношениях. Так, соли $(NH_4)_2[PtCl_6]$ и $(NH_4)_2[SnCl_6]$ являются изоморфными. Отвечающие им свободные кислоты кристаллизуются с одинаковым числом молекул кристаллизационной воды: $H_2[PtCl_6] + 6H_2O$ и $H_2[SnCl_6] + 6H_2O$. То же самое относится и к солям натрия, в обоих случаях кристаллизующимся с шестью молекулами воды.

Вышеупомянутому гексагидроксоплатеату калия $K_2[Pt(OH)_6]$ полностью соответствует изоморфный с ним гексагидроксостаннеат калия.

Однако наряду со сходством имеются и черты различия, определяемые индивидуальностью соответствующих центральных атомов. Так, гексахлоростаннеаты в большей мере подвержены гидролизу, чем гексахлороплатеаты (при тех же условиях разведения и температуры), гексахлороплумбеаты легче подвергаются восстановлению до производных двухвалентного металла и т. п.

Нелишне здесь вспомнить, что гексахлоростаннеат аммония $(NH_4)_2[SnCl_6]$ находит применение в технике крашения.

Не входя в сколько-нибудь подробное рассмотрение почти необозримого множества гексацидо-соединений, содержащих другие четырехвалентные элементы, ограничимся кратким упоминанием о производных кремнефтористоводородной кислоты и о своеобразных производных неизвестной в форме соединений первого порядка Sb(IV).

Гексафторосилицеаты $Me_2[SiF_6]$ являются типичными представителями солей гексацидо-типа. Наличие в них устойчивого комплексного иона, состоящего из центрального атома кремния и шести координированных ионов фтора, доказывается как химическими, так и физико-химическими методами. Если действие $AgNO_3$ на свежеприготовленный раствор гексахлороплатеатов щелочных металлов приводит не к осаждению AgCl, но лишь к образованию желтого осадка гексахлороплатеата серебра $Ag_2[PtCl_6]$, то в случае солей кислоты $H_2[SiF_6]$ добавление к водному раствору иона кальция (реактива на свободный ион фтора) не вызывает осаждения фторида кальция. В полном соответствии с этим указанием на отсутствие в растворе $K_2[SiF_6]$ свободных ионов фтора стоит величина молекулярной электропроводности $K_2[SiF_6]$, укладывающаяся в пределы, характерные для трехионных электролитов, а также тот факт, что водный раствор $H_2[SiF_6]$ почти не действует на стекло.

Вся совокупность данных, полученных при изучении водных растворов солей типа $Me_2[SiF_6]$, говорит в пользу взгляда, согласно

которому эти соли первично диссоциируют в водном растворе согласно схеме:

$$Me_2[SiF_6] \rightleftarrows 2Me^+ + [SiF_6]^{2-}$$

Согласно данным И. Г. Рысса [36],

$$K = \frac{[SiF_4][F^-]^2}{[SiF_6^{2-}]} = 7 \cdot 10^{-7}$$

Для сурьмы, как известно, наиболее характерными являются соединения, в которых этот элемент проявляет положительную валентность, равную 5 или 3.

Однако при смешении практически бесцветных $SbCl_3$ и $SbCl_5$ получается темно-коричневая жидкость, в которой, по-видимому, осуществляется процесс типа:

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4$$

Четыреххлористая сурьма в свободном состоянии не выделена. Если, однако, добавлять к темно-коричневой жидкости RbCl или CsCl, то выделяются темно-фиолетовые кристаллы состава $Me_2[SbCl_6]$.

Получены также аналогичные комплексы состава $Me_2[SbBr_6]$. Эти соединения изоморфны с соответствующими гексагалогеноплатеатами. Учитывая тот факт, что они диамагнитны, следует думать, что они не являются настоящими производными Sb(IV). Скорее следует предположить, что в этих соединениях происходит осцилляция валентности сурьмы от трех- до пятивалентного состояния.

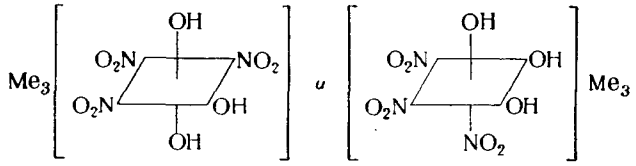
С подобного рода обстоятельствами, по-видимому, должна быть поставлена в связь их интенсивная окраска. В растворе эти соли весьма неустойчивы и легко распадаются на производные трех- и пятивалентной сурьмы.

Много гексацидо-соединений производится и от трехвалентных металлов. Все же гексагалогено-тип встречается здесь гораздо реже. В первую очередь надо упомянуть общеизвестную красную кровяную соль, или гексацианоферриат калия $K_3[Fe(CN)_6]$, являющуюся классическим примером прочного комплексного соединения. Далее, производными трехвалентного железа являются соли $Me_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $Me_3[Fe(SCN)_6]$, $Me_3[FeF_6]$, $Me_3[Fe(SO_4)_3]$, $Me_3\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix} C_6H_4\right)_3\right]$ и др.

Трипирокатехинатоферриаты $Me_3\left[Fe\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix} C_6H_4\right)_3\right]$ являются носителями характерной красной окраски, получающейся при взаимодействии пирокатехина с $FeCl_3$ в щелочном растворе.

Очень прочен комплекс $[FeF_6]^{3-}$. В водных растворах гексафторферриатов железо не показывает характерной реакции с ионом родана.

Кобальт (III) также дает ряд гексацидо-комплексов, из которых приведем следующие соли: $Me_3[Co(NO_2)_6]$ (соль Фишера), $Me_3[Co(NO_2)_4(OH)_2]$, $Me_3[Co(NO_2)_3(OH)_3]$, которая известна в виде двух геометрических изомеров строения:



а также $Me_3[Co(CN)_6]$ и $Me_3[Co(C_2O_4)_3]$. Последняя соль была расщеплена на оптические антиподы.

От трехвалентного хрома производятся: $Me_3[Cr(CN)_6]$, $Me_3[Cr(NCS)_6]$, $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$, $Me_3[Cr(C_2O_4)_2(OH)_2]$ (*цис-* и *транс-*), $Me_3[Cr(HCOO)_6]$ и $Me_3\left[Cr\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}C_6H_4\right)_3\right]$.

Для Mn(III) известны $Me_3[Mn(CN)_6]$ и $Me_3[Mn(C_2O_4)_3]$. Триоксалато-комплексы получены также для V(III), Sb(III), Bi(III), Al(III), Ir(III), Rh(III). Гексанитро-комплексы типа $Me_3[Me^{III}(NO_2)_6]$ известны для Co(III), Ir(III), Ru(III), Rh(III), Bi(III).

Комплексные хлоронитриты иридия, отвечающие комплексным кислотам состава $H_3[IrCl_5NO_2]$ и $H_3[IrC_2O_4Cl_3NO_2]$, были синтезированы Н. К. Пшеницыным и С. Е. Красиковым. [37]

Гексагалогено-анионы содержатся еще в следующих производных трехвалентных центральных атомов:

$Me_3[AlF_6]$,	$Me_3[VF_6]$,	$Me_3[CrF_6]$,	$Me_3[ScF_6]$
$Me_3[IrBr_6]$,	$Me_3[IrI_6]$,	$Me_3[RhCl_6]$,	$Me_3[RhBr_6]$
$Me_3[CrCl_6]$,	$Me_3[AuCl_6]$,	$Me_3[Au(SCN)_6]$,	$Me_3[RhI_6]$

Этот перечень не претендует на полноту.

Что касается двух- и одновалентных центральных атомов, то для них гексацидо-тип менее характерен, чем для трех- и особенно четырехвалентных. Из производных двухвалентных центральных атомов здесь укажем лишь на соединения типа: $Me_4[Me(CN)_6]$, $Me_4[Me(NO_2)_6]$ и $Me_4[MeCl_6]$. Соединения $Me_4[Me(CN)_6]$ известны для Fe(II), Co(II), Ru(II), Os(II), Mn(II), Cr(II), причем производные Co(II), Mn(II) и Cr(II) очень склонны окисляться, переходя в соответствующие гексацианометаллиаты. Гексанитро-анионы, по-видимому, заключаются в так называемых тройных нитритах, получающихся путем взаимного сочетания молекулы нитрита тяжелого металла, молекулы нитрита щелочноземельного металла (или свинца) и двух молекул нитрита щелочного металла.

В качестве примера подобных соединений могут быть приведены соли:

$$\overset{Ca}{K_2}[Ni(NO_2)_6],\quad \overset{Ba}{(NH_4)_2}[Cu(NO_2)_6],\quad \overset{Pb}{K_2}[Fe(NO_2)_6]$$

Эти соли характеризуются трудной растворимостью в холодной воде. Гексагалогено-анионы, возможно, заключаются в весьма нестойких солях типа $Me_4[CdCl_6]$, $Me_4[SnCl_6]$ и $Me_4[PbCl_6]$.

Гексацидо-анионы одновалентных металлов, вообще говоря, исключительно редки. К их числу относится, например, соль $K_5[Mn(CN)_6]$. По-видимому, есть основания причислить к этой группе соединение $\overset{Ba}{Cs_2}[Ag(NO_2)_6]\cdot 2H_2O$, а также соединения $(NH_4)_9[Ag(S_2O_3)_4X_2]$ (где X — Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-). Эти соли интересны тем, что они содержат девятивалентный анион. Все эти соединения требуют дальнейшего изучения.

Глава V

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

1. КРАТКИЙ ОЧЕРК ПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Наиболее типичными и наиболее изученными комплексными соединениями, характеризующимися к. ч. 4, являются соединения двухвалентной платины.

Исходным материалом для получения комплексных соединений платины является металлическая платина. Из нее, как уже было указано на стр. 198, весьма легко можно получить платинохлористоводородную кислоту $H_2[PtCl_6]$ и ее соли гексахлороплатеаты $Me_2[PtCl_6]$. Гексахлороплатеаты калия и аммония труднорастворимы в воде, и на этом основано их применение в количественном анализе для определения калия или аммония. При восстановлении гексахлороплатеата соответствующими восстановителями можно перейти к соединениям типа $Me_2[PtCl_4]$. Согласно Л. А. Чугаеву[1], при проведении этой реакции с препаративными целями пользуются в качестве восстановителя оксалатом калия $K_2C_2O_4$, добавляя в качестве положительного катализатора немного платиновой черни.

Реакция протекает согласно уравнению:

$$K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 \longrightarrow K_2[PtCl_4] + 2KCl + 2CO_2$$

Вместо оксалата можно пользоваться и другими восстановителями, например, SO_2 или хлоридом меди Cu_2Cl_2. Однако оксалат является с препаративной точки зрения более удобным, так как он дает наименьшее количество побочных продуктов.

Х. И. Гильденгершель и Г. А. Шагисултанова [2] разработали очень простой метод восстановления хлороплатеата калия гидразинсульфатом. Реакция идет согласно уравнению:

$$2K_2[PtCl_6] + N_2H_6SO_4 \longrightarrow 2K_2[PtCl_4] + N_2 + H_2SO_4 + 4HCl$$

А. А. Гринберг [3] показал, что эта реакция, во всяком случае частично, сводится к восстановлению хлороплатината свежеосажденной активной металлической платиной, образующейся за счет реакции:

$$2K_2[PtCl_4] + N_2H_6SO_4 \longrightarrow 2Pt + N_2 + 4KCl + 4HCl + H_2SO_4$$

Тетрахлороплатоат калия $K_2[PtCl_4]$, часто называемый также хлороплатинитом калия, представляет собой розово-красные кристаллы, относящиеся к квадратной системе. Он довольно хорошо растворим в воде. Изучение реакций двойного обмена и физико-химических свойств его водного раствора приводит к координационной формуле $K_2[PtCl_4]$.

Формула эта отражает тот факт, что комплексный ион состоит из иона двухвалентной платины, около которого координированы четыре иона хлора. $K_2[PtCl_4]$ диссоциирует на два иона K^+ и ион $[PtCl_4]^{2-}$. $K_2[PtCl_4]$ является исходным продуктом для синтеза разнообразнейших комплексных соединений платины. Если вносить $K_2[PtCl_4]$ в нагретые растворы KBr, KI, KSCN, KNO_2, $K_2C_2O_4$, взяв эти последние в количестве, превышающем теоретически требуемое, то можно легко получить соединения типа $K_2[PtX_4]$ (где X — Br^-, I^-, SCN^-, NO_2^-, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$). При этом происходит реакция типа:

$$K_2[PtCl_4] + 4KX \rightleftarrows K_2[PtX_4] + 4KCl$$

Процесс замещения хлора каким-либо иным кислотным остатком протекает тем легче, чем больше различие в тенденции иона хлора и вновь вводимого кислотного остатка к комплексообразованию с ионом Pt(II). В указанном отношении различные анионы могут быть расположены в следующий ряд (в порядке возрастания тенденции к комплексообразованию):

$$NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < NO_2^-,\ SCN^-,\ I^- < CN^-$$

Этот ряд, обобщающий результаты данных опыта, носит качественный характер. Он не фиксирует сравнительно тонких различий в тенденции к комплексообразованию ионов NO_2^-, SCN^- и I^-, подчеркивая более резкие различия в других случаях. К этому ряду мы еще вернемся в дальнейшем.

Если действовать на $K_2[PtCl_4]$ в водном растворе аммиаком на холоду, то при условии отсутствия значительного избытка аммиака и повышения температуры имеет место процесс, протекающий согласно уравнению:

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow PtCl_2 \cdot 2NH_3 + 2KCl$$

$PtCl_2 \cdot 2NH_3$ представляет собой желтую кристаллическую соль. Соль эта была впервые получена в лаборатории Либиха в 1844 г. итальянцем Пейроне и с тех пор часто обозначается в литературе как соль Пейроне. В литературе эта соль называлась также *платосемидиамминхлорид*. В дальнейшем будем условно обозначать ее α-дихлородиамминплатина.

Удобный практический метод получения хлорида Пейроне был разработан В. В. Лебединским и В. А. Головней [4].

Соль эта довольно труднорастворима в воде. Растворимость при 25° С приблизительно 0,25%. Изучение свойств ее водного раствора

указывает, что как молекулы аммиака, так и ионы хлора непосредственно связаны с платиной. Добавление к раствору этой соли нитрата серебра на холоду дает сначала лишь небольшую муть, постепенно усиливающуюся во времени.

Минимальное значение молекулярной электропроводности этого хлорида при $V = 1000$ и $t = 25°$ С составляет 1,17. Величина электропроводности постепенно нарастает во времени, что указывает на процесс гидратации типа:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]Cl$$

Совокупность указанных данных обосновывает координационную формулу $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Это соединение является характерным представителем обширного класса соединений общей формулы $[PtA_2X_2]$ (где А — нейтральная молекула типа NH_3, а X — одновалентный кислотный остаток). Аналоги α-дихлородиамминплатины легко могут быть получены при действии аммиака или аминов на соли $K_2[PtX_4]$.

α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ представляет собой как бы продукт замещения в $K_2[PtCl_4]$ двух молекул KCl молекулами аммиака.

Теоретически можно представить себе продукт, занимающий промежуточное положение между $K_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Это должен быть продукт замещения аммиаком только одной молекулы KCl тетрахлороплатоата калия. Подобные соединения действительно могут быть получены в условиях частичного отнятия аммиака от α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

При действии на $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ соляной кислоты при нагревании происходит отрыв одной из молекул аммиака, которая заменяется молекулой хлористого водорода:

$$PtCl_2 \cdot 2NH_3 + 2HCl \longrightarrow PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot HCl + NH_4Cl$$

Получающийся продукт — $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot HCl$ носит историческое название «кислота Косса», по имени итальянского химика Косса, впервые получившего соли этой кислоты (стр. 191). Из солей этого типа лучше всего изучены соли калия и аммония. На основании изучения свойств водных растворов этих солей им может быть с уверенностью приписана координационная формула $Me[PtNH_3Cl_3]$. В растворе эти соли диссоциируют согласно уравнению:

$$Me[PtNH_3Cl_3] \rightleftarrows Me^+ + [PtNH_3Cl_3]^-$$

Молекулярная электропроводность соли $K[PtNH_3Cl_3]$ $\mu = 106{,}8$ при $V = 1000$ и $t = 25°$ С.

В. В. Лебединский [4] предложил новый метод получения «соли Косса», основанный не на отрыве аммиака от α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а на очень мягком действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$. Метод состоит в том, что действуют не свободным аммиаком, но аммиаком, получающимся за счет гидролиза ацетата аммония при нагревании раствора.

Этот процесс, уже упоминавшийся на стр. 192, вообще оказался очень ценным для синтеза ряда комплексных аммиакатов платиновых металлов.

Автор и Ю. Н. Кукушкин [5] смогли показать, что в условиях метода Лебединского существенную роль играет отнятие аммиака от образующейся в системе соли Пейроне. Это отнятие идет в соответствии с уравнением:

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + HC_2H_3O_2 + KCl \longrightarrow K[PtNH_3Cl_3] + NH_4C_2H_3O_2$$

Если действовать на α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ избытком аммиака в водном растворе, то соль легко растворяется за счет процесса, протекающего согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2$$

Получающийся при этом бесцветный, хорошо кристаллизующийся в игольчатых кристаллах, легкорастворимый продукт эмпирического состава $PtCl_2 \cdot 4NH_3$ был впервые описан французским химиком Рейзе [6] в 1844 г.

Сопоставление результатов реакций двойного обмена, в которых принимает участие $PtCl_2 \cdot 4NH_3$, а также измерение молекулярной электропроводности согласно приводит к координационной формуле $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Этот хлорид можно рассматривать как соль основания $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$.

Основание это с давних пор получило название 1-го основания Рейзе. Соли этого основания часто называют солями 1-го основания Рейзе. Так, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ называется хлоридом 1-го основания Рейзе, $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ — сульфатом 1-го основания Рейзе. Рационально эти соединения должны называться тетрамминплатосолями. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ был получен при действии аммиака на неэлектролит состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. При более осторожном действии аммиака можно изолировать также промежуточный продукт, представляющий собой α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, в котором только один ион хлора заменен молекулой аммиака. Координационная формула этого соединения, впервые описанного Клеве, следующая: $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. Хотя эта соль и была впервые получена Клеве, но из-за несовершенства способа получения она много лет была одним из наиболее труднодоступных комплексов платины. Это положение изменилось после того, как Л. А. Чугаев [7] в 1921 г. дал новый способ ее синтеза. Половина хлора, содержащегося в этом соединении, мгновенно осаждается нитратом серебра на холоду. Вторая половина может быть осаждена только медленно и постепенно за счет смещения гидратационного равновесия:

$$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl + H_2O \rightleftarrows [Pt(NH_3)_3H_2O]Cl_2$$

Молекулярная электропроводность соли $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, рационально называемой хлоротриамминплатохлоридом, $\mu = 115$ при $V = 1000$ и $t = 25°$ С.

Так же как $K_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, соли $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ являются типичными представителями больших групп соединений, отвечающих общим формулам $Me[PtAX_3]$, $[PtA_3X]X$ и $[PtA_4]X_2$. При этом нужно иметь в виду, что как радикалы внешней сферы, так и группы, находящиеся во внутренней координационной сфере, могут варьироваться в весьма широких пределах. Как группы X, так и группы A, находящиеся в пределах внутренней координационной сферы, могут быть одинаковыми между собой или разными.

Так, наряду с солями типа $Me[PtNH_3Cl_3]$ известны соли $Me[PtPyCl_3]$, $Me[PtPyBr_3]$ или $Me[PtNH_3I_2NO_2]$. Соли ацидотриаминового типа известны в очень большом числе. Так, можно упомянуть о солях состава $[Pt(NH_3)_3Br]X$, $[Pt(NH_3)_3NO_2]X$, $[PtNH_3EnCl]X$, $[PtNH_3PyHxNO_2]X$ и др. Это в полной мере относится и к солям тетраминового типа. Наряду с соединениями $[Pt(NH_3)_4]X_2$ известны соединения $[PtPy_4]X_2$, $[PtEn_2]X_2$, $[Pt(NH_3)_2Py_2]X_2$, $[Pt(NH_3)_3Py]X_2$ и т. д.

Соединения типа $Me_2[PtX_4]$, $Me[PtAX_3]$, $[PtA_2X_2]$, $[PtA_3X]X$ и $[PtA_4]X_2$ образуют законченный переходный ряд Вернера — Миолати. Ряд этот, связывающий характерные комплексы типа двойных солей с не менее характерными аммиакатами (аминатами), отличается от описанных выше переходных рядов только тем, что он относится к комплексам, характеризуемым к. ч. 4. Приводим диаграммы молекулярной электропроводности для ряда соединений $K_2[PtCl_4]$ — $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (рис. 24), а также для ряда $K_2[Pt(NO_2)_4]$ — $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$ (рис. 25).*

Следует указать на то, что при получении α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ действием аммиака на $K_2[PtCl_4]$ обычно получаются еще некоторые весьма важные побочные продукты, знание которых необходимо для уяснения общей картины химии комплексных соединений платины. Наиболее важным из этих побочных продуктов является знаменитая в области комплексных соединений так называемая зеленая соль Магнуса. Эта соль была первым аммиачным комплексом платины. Она была впервые получена Магнусом [8] в лаборатории Берцелиуса в 1828 г.

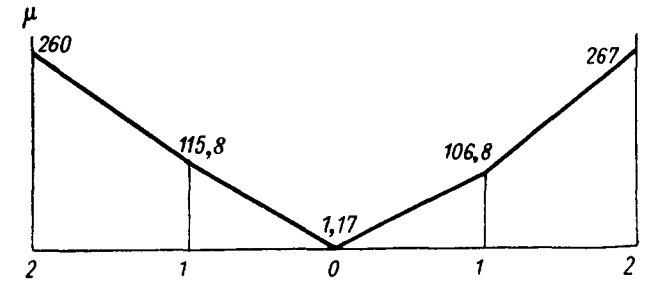
Соль Магнуса имеет тот же эмпирический состав, что и α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, т. е. $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Однако уже один цвет ее ясно показывает, что это какое-то совершенно иное соединение. Координационное строение этой соли было первоначально установлено с помощью реакций обменного разложения. Оно соответствует формуле $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Правильность этой формулы подтверждается, с одной стороны, тем, что взаимодействие зеленой соли Магнуса с нитратом серебра протекает согласно уравнению

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2AgNO_3 \longrightarrow Ag_2[PtCl_4] + [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$$

* На рис. 24 и 25 по оси абсцисс отложен заряд комплексного иона.

а с другой стороны, тем, что эта соль может быть получена при непосредственном взаимодействии $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с $K_2[PtCl_4]$ по уравнению:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] \longrightarrow [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl$$

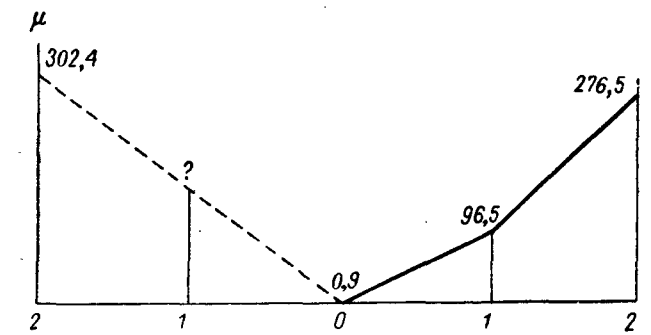


$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl\end{smallmatrix}\right]Cl$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]K$ $[PtCl_4]K_2$

Тетрамминплатохлорид | Хлоротриамминплатохлорид | Дихлородиамминплатина | Трихлороаминплатоат калия | Тетрахлороплатоат калия

Рис. 24. Диаграмма молекулярной электропроводности для ряда соединений: $K_2[PtCl_4]$ — $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

Соль Магнуса очень труднорастворима в воде. О дальнейшем физико-химическом обосновании ее координационной структуры будет сказано ниже.



$[Pt(NO_2)_4]K_2$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\(NO_2)_3\end{smallmatrix}\right]K$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]$ $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\NO_2\end{smallmatrix}\right]NO_2$ $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$

Тетранитроплатоат калия | Тринитроаминплатоат калия | Динитродиамминплатина | Нитротриамминплатонитрит | Тетрамминплатонитрит

Рис. 25. Диаграмма * молекулярной электропроводности для ряда соединений: $K_2[Pt(NO_2)_4]$ — $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2$.

Наряду с солью Магнуса (платотетрамминтетрахлороплатоат) при реакции получения α-дихлородиамминплатины по упомянутому выше способу может иметь место образование труднорастворимой

* Диаграмма заимствована из работы Л. А. Чугаева и Н. А. Владимирова [9].

на холоду розово-красной кристаллической соли, также имеющей эмпирический состав $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Изучение реакций обмена с участием этой соли приводит к координационной формуле $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$. В лабораторной практике эту соль часто называют *хлороплатинит Клеве*.

Естественно возникает вопрос, каким образом при действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$ получаются подобные продукты. Объясняется это тем, что реакция между тетрахлороплатоатом и аммиаком идет в несколько фаз с образованием продуктов, физико-химические свойства которых определяют дальнейшее течение процесса. В первую очередь, несомненно, получается трихлоромоноаммин $K[PtNH_3Cl_3]$, далее взаимодействующий с аммиаком с образованием α-дихлородиамминплатины. Однако эта последняя, хотя и обладает относительно небольшой величиной растворимости, все же до достижения насыщения раствора успевает далее реагировать с аммиаком. При этом последовательно получаются катионы $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

Эти катионы дают с неуспевшим еще прореагировать тетрахлороплатоатом труднорастворимые продукты, чем и объясняется выпадение некоторых количеств солей $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$.

Соотношения, имеющие здесь место, напоминают реакцию получения разнообразных комплексов кобальта в условиях окисления аммиачного раствора соединений Co(II). И тут и там «игра» скоростей отдельных реакций и малая растворимость отдельных возможных продуктов влечет за собой разнообразие получающихся при реакции веществ.

Необходимо указать на то крайне важное обстоятельство, что реакция α-дихлородиамминплатины с аммиаком не является обратимой. Действуя избытком аммиака на α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, как уже было упомянуто, приходим к тетрамминплатохлориду $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Однако при отщеплении аммиака от этого соединения, что может быть достигнуто нагреванием его либо в сухом состоянии до 250° С, либо в растворе с концентрированной соляной кислотой, получается труднорастворимая соль светло-желтого цвета состава $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Эта соль, так же как и α-дихлородиамминплатина, не содержит ионогенно связанного хлора, является практически неэлектролитом, но по ряду свойств она отличается от исходной соли. Так, она обладает другой кристаллической формой, другой величиной растворимости, другой величиной молекулярной электропроводности, а также отличается по отношению к ряду химических реагентов.

Соль эта была впервые получена французским химиком Рейзе [10] и названа хлоридом 2-го основания Рейзе.* Это основание может

* Под 2-м основанием Рейзе разумеется основание *транс*-$[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$.

быть получено в свободном состоянии. Учитывая свойства хлорида 2-го основания Рейзе, ему следует приписать формулу $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, т. е. ту же формулу, которая соответствует хлориду Пейроне. Хлорид Пейроне и хлорид 2-го основания Рейзе являются, таким образом, изомерами. В дальнейшем мы будем называть хлорид 2-го основания Рейзе β-дихлородиамминплатиной.

Приводим сравнительные данные некоторых свойств обоих соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение свойств изомеров состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

α-Дихлородиамминплатина (хлорид Пейроне)	β-Дихлородиамминплатина (хлорид 2-го основания Рейзе)
Образуется по реакции $K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2KCl$	Образуется по реакции $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3$
Кристаллический порошок оранжево-желтого цвета	Микроскопические октаэдры бледно-желтого цвета
Растворимость в воде при 25° С 0,2523 *г* в 100 *г* H_2O	Растворимость в воде при 25° С 0,0366 *г* в 100 *г* H_2O
При смачивании кристаллов конц. H_2SO_4 дает зеленое окрашивание	Не дает подобной реакции
С тиомочевиной реагирует по уравнению $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 4Thio \rightarrow [Pt(Thio)_4]Cl_2 + 2NH_3$ желтые кристаллы	С тиомочевиной реагирует по уравнению $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2Thio \rightarrow [Pt(NH_3)_2(Thio)_2]Cl_2$ бесцветные кристаллы
С этилендиамином реагирует согласно уравнению $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + En \rightarrow [Pt(NH_3)_2En]Cl_2$	С этилендиамином реагирует согласно уравнению $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2En \rightarrow [PtEn_2]Cl_2 + 2NH_3$
С фенокстеллурин-дибисульфатом (реактив Дрю) дает красное окрашивание	Не дает подобной реакции
При нагревании с избытком KI и несколькими каплями фенолфталеина дает интенсивное красное окрашивание, обусловленное вытеснением аммиака из внутренней сферы	В тех же условиях дает желтый осадок β-дииододиамминплатины. Красного окрашивания не получается

Если на β-дихлородиамминплатину действовать избытком аммиака, то в соответствии с уравнением

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2$$

мы приходим к тому же тетрамминплатохлориду, что и при взаимодействии аммиака с α-дихлородиамминплатиной. Взаимодействие β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с аммиаком является, таким образом, обратимой реакцией, в противоположность реакции с α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ можно получить из обеих изомерных модификаций $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, однако при отщеплении NH_3 из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

всегда получается только β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ отщеплением аммиака получить нельзя. Совершенно те же соотношения имеют место, если вместо аммиачных производных взять какие-либо иные, в которых вместо аммиака содержатся пиридин, этиламин, пропиламин или вообще какие-либо амины с координационной емкостью, равной единице. Так, при действии пиридина на $K_2[PtCl_4]$ мы получаем соль $[PtPy_2Cl_2]$, являющуюся аналогом α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. При действии избытка пиридина эта соль может быть переведена в соединение $[PtPy_4]Cl_2$ (аналог тетрамминплатохлорида). Однако путем отщепления пиридина из этого тетрапиридинплатохлорида опять получаем соль $[PtPy_2Cl_2]$, по свойствам отличающуюся от пиридинового аналога α-$[Pt(NH_3)_2,Cl_2]$ и представляющую собой аналог хлорида β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Таким образом, ясно, что для перехода от солей типа α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ к солям типа β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ нужно осуществить реакцию последовательного присоединения и отщепления аммиака или амина. Эти явления очень напоминают известные реакции этиленовых углеводородов. Если взять несимметричный этилэтилен $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ и подействовать на него иодистым водородом, то присоединение иодистого водорода происходит по правилу Марковникова, т. е. реакция течет согласно уравнению:

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2+HI \longrightarrow CH_3—CH_2—CHI—CH_3$$

При попытке отщепить обратно HI реакция течет в соответствии с правилом Зайцева, и получается в основном не исходный несимметричный этилэтилен, а симметричный диметилэтилен:

$$CH_3—CH_2—CHI—CH_3 \longrightarrow HI+CH_3—CH=CH—CH_3$$

Следует подчеркнуть, что для перехода от солей типа α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ к солям типа β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ нет надобности присоединять и отщеплять непременно две молекулы аммиака или амина. Мы знаем ряд экспериментально осуществленных реакций, где этот переход связан с присоединением и отщеплением только одной молекулы A, т. е. с промежуточным образованием не платотетраминов, а платотриаминов. Так, действуя на α-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ аммиаком, можно легко выделить нитротриамминплатонитрит $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$, который при нагревании, отщепляя одну молекулу аммиака, переходит в β-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$*. Рассмотренная изомерия является в высшей степени устойчивой и характерной. Она наблюдается почти для всех известных нам в очень большом количестве соединений типа $[PtA_2X_2]$ при самых разнообразных A и X. Те единичные случаи, когда эта изомерия не наблюдена, могут

* Это доказано в очень важной и ценной работе Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича [11].

рассматриваться как исключения, обусловленные какими-либо специальными трудностями, связанными с получением одной из форм.

Так, до недавнего времени не были получены α-изомеры для метиламина и для α-аланина. Соответствующий хлорид метиламинового производного удалось синтезировать Дру и Трессу [12], В. В. Лебединскому и В. А. Головне [13] (путем расщепления аномальных нитрильнометиламиновых соединений), А. А. Гринбергу и Х. И. Гильденгершелю [14] (действием ацетата метиламмония на $K_2[PtCl_4]$), и наконец, Х. И. Гильденгершелю и Е. П. Пантелеевой [15]. Интерес последней из упомянутых работ состоит в том, что авторы действовали метиламином не на $K_2[PtCl_4]$, а на гораздо более растворимый в воде $Na_2[PtCl_4]$, приготовленный согласно обменной реакции

$$K_2[PtCl_4]+2NaClO_4 \longrightarrow Na_2[PtCl_4] + \underset{\downarrow}{2KClO_4}$$

Таким путем можно добиться непосредственного выделения из раствора *цис*-$[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ в то время как при проведении взаимодействия свободного метиламина с $K_2[PtCl_4]$ выделяется лишь соль типа Магнуса $[Pt(CH_3NH_2)_4][PtCl_4]$.

Нет сомнения, что замена $K_2[PtCl_4]$ на $Na_2[PtCl_4]$ или другие сильно растворимые тетрахлороплатоаты может оказаться очень ценной для синтеза многих относительно легкорастворимых производных Pt(II).

А. А. Гринбергу и Б. В. Птицыну [16] в 1933 г. впервые удалось получить геометрические изомеры состава $PtGl_2$. При попытке добиться аналогичного результата в случае замены глицина на α-аланин, А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн [17] смогли получить только *транс*-изомер состава $PtAn_2$.

В последнее время Л. М. Волштейну и И. О. Володиной [18] удалось восполнить и этот пробел и приготовить *цис*-$PtAn_2$ и некоторые его аналоги с другими α-аминокислотами (см. главу XI). Для соединений $[PtA_2X_2]$ (где A — молекула аммиака или какого-либо амина) мало характерны случаи непосредственного превращения изомеров друг в друга под действием каких-либо физических факторов. Как правило, для превращения одного изомера (*цис*-) в другой (*транс*-) нужно присоединение и отщепление молекулы A с переходом через промежуточную фазу.

А. В. Николаевым и А. М. Рубинштейном [19] было найдено, что при нагревании α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ при 170° С имеет место его превращение в β-изомер, сопровождающееся разложением значительной части исходной соли. Весьма возможно, что и в этом случае изомеризация идет через промежуточное присоединение и отщепление аммиака, причем природа промежуточных продуктов пока не выяснена.

Другой пример изомеризации α-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$ в β-изомер отмечен А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым [20] в процессе образования

и разложения сверхкомплексного соединения состава $[Pt(NH_3)_2Br_2][Pt(NH_3)_2Br_4]$ (см. главу XI).

А. А. Гринбергу и М. И. Гельфману [21] удалось наблюдать частичную изомеризацию *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в *транс*-изомер в водном растворе в присутствии металлической платины.

В соединениях $[PtA_2X_2]$ роль молекулы А могут играть также молекулы алкилсульфидов, тиоэфиров и других веществ, которые из-за взаимного влияния групп более лабильно связаны с платиной, чем аммиак.

В сульфидных, селенидных и тому подобных комплексах процессы изомеризации в растворе возможны даже и без добавления избыточного компонента А. Это происходит потому, что в этих случаях в растворе возможно частичное отщепление молекулы сульфида (селенида и т. п.) от одних молекул комплекса и присоединение их к другим, благодаря чему создаются условия для взаимного превращения модификаций.

Д. Чатт и Р. Г. Уилкинс [22] смогли показать, что в бензольных растворах соединений состава $[(ER_3)_2PtX_2]$ (где Э—P, As и Sb, а X — галоген) устанавливается равновесие между *цис*- и *транс*-формами. Это равновесие смещается в сторону *транс*-изомеров при замене хлора на иод, при замене фенильных групп на алкильные, а также при изменении Э в порядке Sb — P — As.

Весьма существенным является также и то обстоятельство, что изомерия сохраняется, если к изомерным соединениям состава $[PtA_2X_2]$ присоединить две молекулы какого-либо амина A_1. Так, при действии на α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ пиридина происходит реакция согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2Py \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2$$

Если же действовать пиридином на β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, то также получается дипиридиндиамминплатохлорид того же состава, но по свойствам отличающийся от получаемого из α-хлорида, т. е. с ним изомерный.

Вышеприведенная изомерия на комплексных соединениях платины доказывается лучше, чем на соединениях кобальта и хрома, не только потому, что в первом случае изомерные модификации более устойчивы и менее склонны к перегруппировкам, но и потому, что здесь мы располагаем совершенно отчетливыми закономерностями, определяющими образование того или иного изомера. Так, на основании работ Пейроне, Клеве и особенно Иергенсена выяснилось, что α-изомеры (соли типа Пейроне) всегда образуются в условиях действия аммиака или аминов на тетрацидоплатоаты $K_2[PtX_4]$, между тем как β-изомеры получаются в условиях расщепления тетраминовых комплексов типа $[PtA_4]X_2$. Эти закономерности до последнего времени считались совершенно общими, независимо от природы А и X. В последнее время в связи с развитием учения о взаимном влиянии координированных групп и некоторыми экспериментальными исследованиями пришлось прийти к выводу, что эти закономерности должны быть пересмотрены в свете новых данных. Как будет указано в главе VIII, в некоторых совершенно определенных случаях, предвидимых теорией, может наблюдаться обращение этих закономерностей, т. е. в условиях действия определенных нейтральных молекул на соединения типа $R_2[PtX_4]$ могут получаться соединения типа β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а в условиях расщепления опять-таки определенных тетраминов $[PtA_4]X_2$ — аналоги α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Однако этот пересмотр закономерностей образования изомеров не только не снижает их ценности, а наоборот, повышает ее вследствие возможности более углубленного их понимания.

Затем надо отметить, что еще в 1893 г. акад. Н. С. Курнаков [23] показал, что α- и β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ различно ведут себя по отношению к тиомочевине $SC(NH_2)_2$.

α-Изомер, взаимодействуя с тиомочевиной, дает продукт, в котором с платиной непосредственно связаны четыре молекулы тиомочевины, между тем как β-изомер образует в тех же условиях соединение, в котором с платиной связаны только две молекулы тиомочевины и, кроме того, две молекулы А, заключавшиеся в исходном соединении. Реакции протекают согласно уравнениям:

$$\underset{\text{соль Пейроне}}{\alpha\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 4Thio \longrightarrow [Pt(Thio)_4]Cl_2 + 2NH_3$$

$$\underset{\text{соль 2-го основания Рейзе}}{\beta\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2Thio \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(Thio)_2]Cl_2$$

Соль $[Pt(Thio)_4]Cl_2$ представляет собой шестиугольные таблички *желтого цвета*, в то время как соль $[Pt(NH_3)_2(Thio)_2]Cl_2$ образует *белоснежные* игольчатые кристаллы.

Дальнейшими исследованиями А. А. Гринберга [24] было показано, что эта реакция имеет *общее* применение. Все α-изомеры испытывают при действии тиомочевины вытеснение из внутренней сферы как кислотных остатков, так и первоначально находившихся там нейтральных молекул аминов. Все же β-изомеры испытывают лишь вытеснение кислотных остатков, причем аминная часть комплекса остается нетронутой. Это дает нам чрезвычайно простой и ценный метод различения α- и β-изомеров. Наконец, необходимо указать, что соединения $[PtA_2X_2]$ не имеют изомеров в том случае, если два одновалентных кислотных остатка заменены в составе комплекса одним двухвалентным кислотным остатком типа C_2O_4, CO_3 и т. п. или же если две молекулы аммиака или амина заменены одной молекулой нейтрального заместителя, обладающего координационной емкостью, равной двум. Таким образом, комплексы типа $[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$, $[PtPy_2SO_4]$, $[PtEnCl_2]$ и т. п. существуют не в двух видоизменениях, а только в одном.

Существующие соотношения уже отмечались нами при рассмотрении комплексов диацидотетраминового типа (стр. 68 и сл.).

Ряд авторов пытался выяснить, может ли двухвалентная платина проявлять координационное число, отличающееся от 4. Одно время считалось, что Pt(II) проявляет к. ч. 6 в соединениях состава $[Pt(NH_3)_4(NCCH_3)_2]Cl_2$, синтезированных Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским [25]. Следует отметить, что такое мнение не разделялось В. В. Лебединским, который показал в совместной работе с В. А. Головней [26], что «лишние» молекулы аммиака связаны не с атомом платины, а с молекулами нитрилов. Автор этой книги совместно с Х. И. Гильденгершелем [27] высказали предположение, что при взаимодействии «лишних» молекул аммиака или алифатического амина с молекулами нитрилов во внутренней сфере двухвалентной платины образуются амидины по схеме:

$$RCN + NH_3 \longrightarrow R-C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} \quad \text{или} \quad RCN + CH_3NH_2 \longrightarrow R-C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ NHCH_3\end{matrix}$$

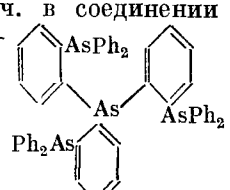
Это последнее предположение недавно получило полное экспериментальное подтверждение в работе Ю. Я. Харитонова, Ни Цзяцзяня и А. В. Бабаевой [28]. Попутно в этой работе была опровергнута интерпретация рентгеноструктурных данных Гарриса и Стефенсона [29], считавших, что к. ч. платины в соединениях Чугаева и Лебединского равно 6.

Другим соединением, в котором допускали наличие к. ч. 6 у двухвалентной платины, считалось основание Александера $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$. Однако такое допущение является очень маловероятным в свете исследований автора и А. И. Стеценко [30].

Высказанное в 1930 г. мнение Ганча и Розенблатта [31] о том, что тетраммины Pt(II) и, в частности, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ являются «псевдосолями» со структурой типа

$$\left[\begin{matrix} & Cl & \\ NH_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_3 \\ & Cl & \end{matrix}\right]^{2-}$$

было подвергнуто серьезной критике и не оказалось в согласии с рядом фактов *. Лишь в последнее время Мэйру, Поуэллу и Венанци [32] удалось, по-видимому, достаточно убедительно показать, что атом Pt(II) проявляет отличное от 4 к. ч. в соединении состава [Pt I (QAs)][BPh_4]. Здесь: Ph—C_6H_5; QAs—



* А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии, 1936, стр. 411.

В частности, рентгеноструктурным анализом было показано, что платина в данном случае проявляет к. ч. 5, будучи связана с четырьмя атомами мышьяка и атомом иода. Своеобразная тригонально-бипирамидальная структура этого комплексного иона и уклонение от обычного для Pt(II) к. ч. 4 обусловлены стерическими факторами и, в частности, особенностями структуры данного сложного лиганда.

В 1957 г. Чатту, Данкансону и Шоу [33] удалось путем интенсивного восстановления *цис-* или *транс-*$[Pt\{E_3P\}_2Cl_2]$ синтезировать с хорошим выходом очень интересное соединение состава $[Pt\{E_3P\}_2HCl]$, представляющее собой бесцветное кристаллическое соединение, плавящееся при 82° С и кипящее при 130° С (при $P = 0{,}01$ *мм рт. ст.*). Это соединение диамагнитно и очень хорошо растворяется в целом ряде органических растворителей. Кристаллическое соединение характеризуется наличием резко выраженной полосы при 2230 $см^{-1}$ (в инфракрасном спектре).

Это первый представитель хлорогидридов переходных металлов. Пространственное строение этого соединения еще не установлено, однако то, что оно в водном растворе, по-видимому, способно реагировать с аммиаком согласно уравнению

$$[Pt\{E_3P\}_2HCl] + NH_3 \rightleftarrows [Pt\{E_3P\}_2H(NH_3)]Cl$$

говорит в пользу координационной формулы, в которой Cl^- находится в *транс*-положении к аниону H^-, который как сильный восстановитель должен обладать большой *транс*-активностью.

2. ПРИРОДА ИЗОМЕРИИ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Только что описанная изомерия стала известной уже в 40-х годах прошлого столетия. Естественно, что ее первоначально пытались объяснить, исходя из существовавших в то время теоретических воззрений. Мы не будем останавливаться на этих попытках, представляющих только исторический интерес. Они были обоснованы не в большей степени, чем попытки объяснения изомерии соединений кобальта, а между тем мы уже знаем, что именно эта сторона и была наиболее слабым местом цепной теории (стр. 86).

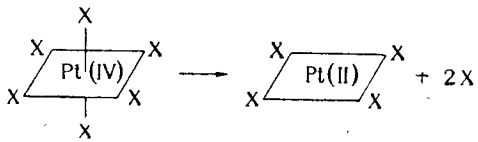
Вернер, создав координационное учение, разумеется, пытался распространить его и на соединения платины. Материал, приведенный выше, с полной очевидностью свидетельствует о том, что координационное число двухвалентной платины равно 4.

Между тем известно, что пространственная интерпретация к. ч. 4 может быть сведена в основном к рассмотрению моделей тетраэдра, плоского квадрата и пирамиды (стр. 118). Если взять за отправную точку комплексный ион типа $[PtX_4]^{2-}$ и сопоставлять число изомерных модификаций, которые могут получиться в результате постепенного

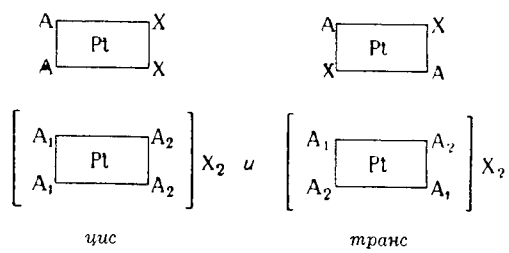
замещения исходных координированных групп вновь вступающими в состав комплекса, отличными от X заместителями, то получатся следующие соотношения:

1. В случае тетраэдрического строения иона $[PtX_4]^{-2}$ (где ион Pt^{2+} в центре тетраэдра, группы X в четырех вершинах тетраэдра) соединения типа $[PtA_2X_2]$, как и производные метана, не должны показывать геометрической изомерии. К такому же результату мы придем, если возьмем за исходный пункт ион $[PtA_4]^{2+}$ и будем последовательно замещать молекулы A группами X.

2. В случае же плоскостного или пирамидального строения иона $[PtX_4]^{2-}$ — соединения $[PtA_2X_2]$ обязательно должны показывать геометрическую изомерию и, в частности, существовать в виде *цис*- и *транс*-модификации. Исходя из установленного предыдущими исследователями факта наличия характерной изомерии солей типа $[PtA_2X_2]$, а также находящихся с ними в генетической связи смешанных тетраминов, Вернер и пришел к выводу, что для комплексных соединений двухвалентной платины характерна плоскостная конфигурация. Разумеется, один только факт изомерии соединений типа $[PtA_2X_2]$ не дает еще возможности сделать выбор между плоскостной и пирамидальной конфигурацией. Однако предпочтение было отдано плоскостной модели, исходя из того, что она дает возможность очень наглядно представить процесс перехода от соединений двухвалентной платины к соединениям четырехвалентной, для которых, как мы уже знаем, характерна октаэдрическая конфигурация. Действительно, если считать, что соединения четырехвалентной платины построены по типу октаэдра, то восстановление их легче всего представить как потерю одной координаты:



Пирамидальная модель с этой точки зрения является менее удобной. Если же принять плоскостную модель, то строение изомеров типа $[PtA_2X_2]$ и $[Pt(A_1)_2(A_2)_2]X_2$ выразится формулами:



Обозначения *цис* и *транс* указывают в этом случае на относительное положение одинаковых групп.

Однако возникает вопрос о распределении этих формул между реально существующими изомерами. Действительно, априори неясно, какую конфигурацию должно приписать α- и какую β-изомерам.

Вернер подошел к решению этого вопроса следующим образом. Исследования Иергенсена [34] показали, что:

1. Соль α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, получающаяся при действии аммиака на $K_2[PtCl_4]$, действием пиридина переводится в смешанный тетрамин согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2Py \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2$$

2. Пиридиновый аналог α-дихлородиамминплатины, получающийся точно так же при действии пиридина на $K_2[PtCl_4]$, с аммиаком дает тот же самый смешанный тетрамин:

$$[PtPy_2Cl_2] + 2NH_3 \longrightarrow [PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$$

Опыт показал с несомненностью, что полученные в обоих случаях соединения совершенно идентичны. Этот смешанный тетрамин обозначим через α.

3. Хлорид β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, получающийся при расщеплении соответствующего тетраммина $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, с пиридином также дает смешанный тетрамин, изомерный получаемому из α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Если взять пиридиновый аналог β-изомера, получающийся расщеплением тетрапиридинплатохлорида $[PtPy_4]Cl_2$, то при действии на него аммиака также получается смешанный тетрамин, идентичный с продуктом действия пиридина на β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Соответствующие реакции могут быть написаны в виде:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2Py \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2$$

$$[PtPy_2Cl_2] + 2NH_3 \longrightarrow [PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$$

Получающийся при этих реакциях смешанный тетрамин обозначим через (β).

Далее, Иергенсен подробно изучил характер расщепления изомерных смешанных тетраминов под влиянием нагревания в сухом виде или нагревания в растворе с концентрированной соляной кислотой. Оказалось, что соединение (α) подвергается расщеплению согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2 \longrightarrow [PtNH_3PyCl_2] + NH_3 + Py$$

Разница между ведением процесса путем *сухого* нагревания или же посредством нагревания с кислотой сводится лишь к тому, что при нагревании сухого соединения аммиак и пиридин улетучиваются, а при обработке кислотой остаются в растворе в виде соответствующей

аммонийной и пиридиниевой соли. Однако это не играет существенной роли.

Важно то, что продуктом расщепления α-тетрамина является неэлектролит, в котором с платиной в пределах одной и той же молекулы связаны и аммиак и пиридин.

Если проделать аналогичные опыты с β-тетрамином, оказывается, что при его расщеплении получается не один неэлектролит состава $[PtNH_3PyCl_2]$, а два неэлектролита, из которых один имеет состав $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и по свойствам отвечает β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а второй представляет собой пиридиновый аналог этого соединения. Уравнение реакции расщепления β-тетрамина следующее:

$$2[Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлорид 2-го основания Рейзе}}{\beta\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + \underset{\substack{\text{пиридиновый аналог хлорида 2-го основания Рейзе}}}{\beta\text{-}[PtPy_2Cl_2]} + 2NH_3 + 2Py$$

При проведении подобных реакций расщепления для соединений с разными аминами наблюдались случаи преимущественного образования какого-либо одного из аналогов β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, но никогда не наблюдалось образования соединения, одновременно содержащего в молекуле два разных амина.

На основании изучения реакций расщепления разнообразных тетраминов Иергенсен и сделал тот вывод, что при этом всегда получаются β-изомеры (аналоги хлорида 2-го основания Рейзе), а не α-изомеры.

Эти факты и выведенная на основании их закономерность и легли в основу вернеровского доказательства строения изомерных платиновых комплексов.

Вернер сначала предположил, что α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ имеет строение *цис*, а β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — строение *транс* и рассмотрел, в какой мере это предположение согласуется с только что изложенными данными опытов Иергенсена. Затем он сделал обратное предположение и точно так же сопоставил его с данными опыта. Оказалось, что с опытом согласуется только первое предположение, которое и было им принято как правильное. Рассмотрим ход рассуждений Вернера. Если предположить, что α-изомеры характеризуются *цис*-строением, то α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ должна быть приписана формула $\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, а ее пиридиновому аналогу формула $\begin{matrix}Py\\Py\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и ее пиридиновому аналогу соответственно должны быть приписаны формулы:

$$\left[\begin{matrix}H_3N & & Cl\\ & Pt & \\ Cl & & NH_3\end{matrix}\right] \text{ и } \left[\begin{matrix}Py & & Cl\\ & Pt & \\ Cl & & Py\end{matrix}\right]$$

Далее, нужно обратить внимание на то, что предположение о *транс*-конфигурации β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ равносильно предположению, что при расщеплении тетраминов вступающие внутрь комплекса ионы хлора становятся в *транс*-положение друг к другу.

Реакции образования смешанных тетраминов представляются в следующем виде:

$$\underset{\text{α-изомер}}{\left[\begin{matrix}H_3N & & Cl\\ & Pt & \\ H_3N & & Cl\end{matrix}\right]} + 2Py \longrightarrow \underset{\text{α-изомер}}{\left[\begin{matrix}H_3N & & Py\\ & Pt & \\ H_3N & & Py\end{matrix}\right]}Cl_2$$

$$\underset{\text{α-изомер}}{\left[\begin{matrix}Py & & Cl\\ & Pt & \\ Py & & Cl\end{matrix}\right]} + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{α-изомер}}{\left[\begin{matrix}Py & & NH_3\\ & Pt & \\ Py & & NH_3\end{matrix}\right]}Cl_2$$

$$\underset{\text{β-изомер}}{\left[\begin{matrix}H_3N & & Cl\\ & Pt & \\ Cl & & NH_3\end{matrix}\right]} + 2Py \longrightarrow \underset{\text{β-изомер}}{\left[\begin{matrix}H_3N & & Py\\ & Pt & \\ Py & & NH_3\end{matrix}\right]}Cl_2$$

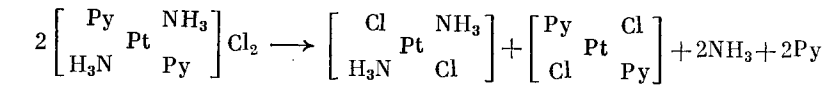
$$\underset{\text{β-изомер}}{\left[\begin{matrix}Py & & Cl\\ & Pt & \\ Cl & & Py\end{matrix}\right]} + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{β-изомер}}{\left[\begin{matrix}Py & & NH_3\\ & Pt & \\ H_3N & & Py\end{matrix}\right]}Cl_2$$

Очевидно, что факт независимости природы смешанного тетрамина от порядка введения аминов в комплекс и факт изомерии производных α- и β-хлоридов находятся в полном согласии с требованиями, которые ставит плоскостная модель. Перейдем к рассмотрению реакций расщепления.

Закономерность Иергенсена в сочетании со сделанным предположением относительно *транс*-строения β-изомеров означает, как уже было указано выше, что при расщеплении тетраминов кислотные остатки становятся в *транс*-положение друг к другу. Это дает возможность теоретически предсказывать состав продуктов, которые должны получиться в каждом данном случае. Так, α-тетрамин $\left[\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}Pt\begin{matrix}Py\\Py\end{matrix}\right]Cl_2$, который мы можем теперь назвать предположительно *цис*-тетрамином, должен в результате вступления ионов хлора в *транс*-положение друг к другу дать только один содержащий платину продукт, а именно $\left[\begin{matrix}H_3N\\Cl\end{matrix}Pt\begin{matrix}Cl\\Py\end{matrix}\right]$.

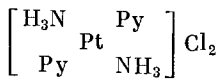
Мы уже знаем из данных опыта, что α-тетрамины расщепляются именно таким образом. В случае β- или *транс*-тетрамина $\left[\begin{matrix}Py\\H_3N\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_3\\Py\end{matrix}\right]Cl_2$ вступление ионов хлора в *транс*-положение друг к другу может в зависимости от направления внедрения привести или к замещению двух молекул пиридина, или к замещению двух молекул аммиака. Следовательно, в данном случае как раз должна получиться смесь двух содержащих платину неэлектролитов типа

β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Схематическое уравнение реакции расщепления напишется в виде:

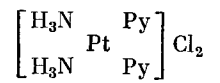


И в данном случае наблюдаемый на опыте характер расщепления β-тетраминов находится в полном согласии с тем, что должно быть на основе сделанного Вернером предположения о строении обоих изомеров.

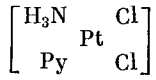
Теперь сделаем обратное предположение, т. е. примем, что α-изомер имеет строение *транс*, а β-изомер — строение *цис*. В этом случае мы должны принять, что при расщеплении тетраминов кислотные остатки располагаются в *цис*-положении друг к другу. α-Тетрамину с этой новой точки зрения должно быть приписано строение



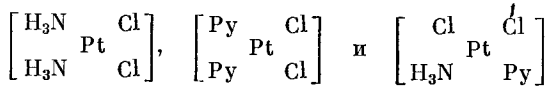
а β-тетрамину



При расщеплении, если учесть *цис*-вступление ионов хлора, α-тетрамин должен был бы дать



Этот продукт по составу и своей неэлектролитной природе не находится в противоречии с данными опыта. Однако если мы станем расщеплять β-тетрамин, то здесь должна получиться смесь трех продуктов:



Первый из этих продуктов должен представлять собой β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, второй — пиридиновый аналог этого соединения, а третий — аналог β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, в котором одна молекула аммиака заменена молекулой пиридина. В данном случае следствия, вытекающие из второго предположения Вернера, находятся в противоречии с данными опыта. На этом основании Вернер отверг второе предположение и принял, что α-изомеры имеют строение *цис*, а β-изомеры — строение *транс*.*

* Считаем необходимым еще раз подчеркнуть, что в нашем изложении α-изомеры — это соли типа Пейроне, а β-изомеры — соли типа хлорида 2-го основания Рейзе. В литературе можно иногда встретить обратное обозначение.

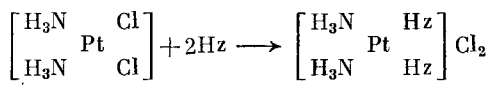
Высказанное представление о природе изомерии комплексных соединений двухвалентной платины в дальнейшем породило очень большое число исследований. Главной причиной было то обстоятельство, что лежащее в основе теории Вернера предположение о равенстве молекулярных весов изомерных соединений $[PtA_2X_2]$ ни разу не было объектом экспериментальной проверки вследствие трудной растворимости этих соединений. Между тем Рейлен [35] высказал мнение, что плоскостная модель находится в противоречии с представлениями Вернера о сродстве, как о силе, равномерно действующей по всем направлениям в пространстве. Логическое развитие этого представления приводит, согласно Рейлену, к тому, что для соединений с к. ч. 4 тетраэдрическая модель должна быть столь же характерной, как октаэдрическая модель для соединений с к. ч. 6. Так как, однако, тетраэдрическая модель несовместима с наличием геометрической изомерии у соединений $[PtA_2X_2]$, то он подверг сомнению характер изомерии этих последних, принятый Вернером, и предположил наличие в данном случае полимерии. После долгих поисков подходящего растворителя Рейлен и Нестле [35] нашли, что соединения $Pt(NH_3)_2Cl_2$ растворяются в жидком аммиаке, причем α-изомер (*цис*, по Вернеру) обнаруживает в этом растворителе нормальный молекулярный вес, между тем как для β-изомера был найден удвоенный молекулярный вес. На основании этого факта, а также отсутствия некоторых предвидимых координационной теорией изомерных форм (в частности, имелась в виду неудача попыток получить так называемые изомеры спиранового типа) Рейлен отверг теорию Вернера и пытался заменить ее весьма сложными и крайне искусственными построениями.

Однако А. А. Гринберг [36], определявший молекулярные веса изомеров типа $[Pt(NH_3)_2X_2]$, нашел, что изомерные соли $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ показывают в ацетоне нормальный молекулярный вес. Так как при этом было с помощью тиомочевинной реакции доказано, что природа изомерии соединений $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ совершенно тождественна с природой изомерии соединений $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, то тем самым было экспериментально установлено, что основное допущение теории Вернера вполне правильно и что различие в свойствах изомеров PtA_2X_2 обусловлено различием в строении каждой отдельной молекулы, но никоим образом не может быть сведено к явлению полимерии. Несколько позднее А. Ганч [37] также показал, что изомерные соли $PtPy_2Cl_2$ являются мономолекулярными в фенольном растворе.

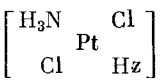
После физико-химического обоснования самого представления об изомерии естественно было перейти к дальнейшему обоснованию распределения формул между обоими изомерами. Приведенное выше остроумное доказательство Вернера представляется в общем убедительным. Все же его нельзя считать вполне строгим, особенно принимая во внимание наличие ряда открытых Л. А. Чугаевым [38]

и его сотрудниками исключений из закономерности Иергенсена, сводящейся к тому, что при расщеплении тетраминов всегда образуются аналоги β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Примером подобного исключения может служить реакция расщепления диамминдигидразинплатохлорида $[Pt(NH_3)_2(Hz)_2]Cl_2$. Из предыдущего известно, что гидразин, как правило, проявляет координационную емкость, равную единице из-за неустойчивости трехчленных циклов.

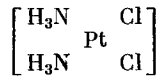
Приведенное выше соединение получается при действии гидразина на α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ согласно уравнению:



При расщеплении этого соединения должен был бы получиться



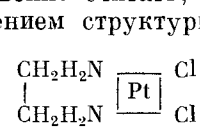
Однако опыт показывает, что в данном случае вместо ожидаемого продукта получается α-изомер



т. е. атомы хлора вступают в комплекс не в *транс*, а в *цис*-положение друг к другу.

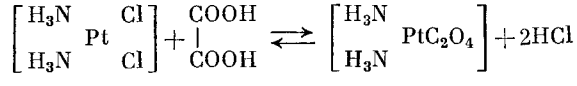
Такие же явления были обнаружены Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским [38] на соединениях, в которых роль гидразина играет ацетонитрил. Объяснение этих случаев аномального расщепления сводится к тому, что гидразин и ацетонитрил удерживаются в комплексе весьма слабо, гораздо слабее, чем второй содержащийся в комплексе амин, в данном случае аммиак. Именно слабость комплексной связи гидразина или ацетонитрила обусловливает наблюдаемое на упомянутых соединениях отклонение от общей закономерности. Однако, поскольку подобные отклонения были зарегистрированы, а доказательство Вернера полностью основано на закономерности *транс*-расщепления тетраминов, желательно было иметь еще и другие доказательства строения изомеров. Эти доказательства были даны А. А. Гринбергом.[39] Они основываются на уже известном нам принципе использования циклических группировок. Прежде всего надо указать на то, что благодаря реакции с тиомочевиной мы всегда имеем возможность отличить соединение *цис*-конфигурации от соединения *транс*-конфигурации. Действуя на $K_2[PtCl_4]$ разными аминами, всегда можно удостовериться, что получающиеся аналоги α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ построены одинаково. Однако в числе аминов, взаимодействующих с $K_2[PtCl_4]$ может быть и циклообразующий заместитель — этилендиамин. Из химии кобальта, хрома и других

элементов мы уже знаем, что обе группы NH_2 этилендиамина способны занимать только соседние (находящиеся в *цис*-положении) вершины октаэдра. В соответствии с этим циклические соединения типа $[Co(NH_3)_4En]X_3$ не показывают геометрической изомерии. Соединение состава $[PtEnCl_2]$, образующееся в условиях действия этилендиамина на $K_2[PtCl_4]$, также существует только в одном видоизменении. Совершенно естественно считать, что и в данном случае мы имеем дело с *цис*-соединением структуры:



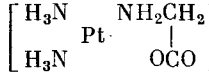
Так как действие тиомочевины, являющейся реактивом на конфигурацию, протекает одинаково и в отношении $[PtEnCl_2]$ и в отношении обычного α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, то отсюда с большой степенью вероятности вытекает и *цис*-строение последнего. Еще более наглядные доказательства были получены А. А. Гринбергом [39] при изучении действия на изомерные соединения типа PtA_2X_2 щавелевой кислоты и гликоколя. Щавелевая кислота HOOC—COOH и гликоколь $HOOC—CH_2NH_2$ являются заместителями, способными к образованию с платиной пятичленных циклов. Естественно было ожидать, что изомер, в котором кислотные остатки находятся в положении *цис*, будет реагировать с этими заместителями с образованием циклов, между тем как изомер с *транс*-расположенными кислотными остатками, по пространственным соображениям, образовать цикла не сможет и будет вести себя иначе. Опыты действительно показали, что α-изомеры дают со щавелевой кислотой производные типа $[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$, т. е. комплексы-неэлектролиты, в которых оба одновалентных кислотных остатка заменены одним остатком $C_2O_4^{2-}$.

Реакция протекает согласно схеме:



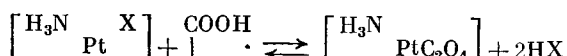
Реакция обратима. При действии избытка соляной кислоты можно нацело превратить полученную оксалатодиамминплатину в исходную дихлородиамминплатину. Поэтому удобнее проводить эту реакцию не с α-хлоридом, а с его аналогами, содержащими кислотные остатки, менее склонные к вступлению в неионогенное сочетание с платиной. Очень удобными в этом отношении являются нитратокомплексы, растворы которых могут быть легко получены при обработке соответствующих хлоридов нитратом серебра.

С гликоколем α-изомеры дают соединения состава

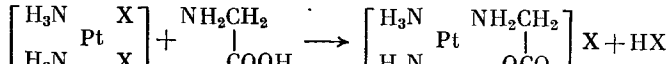


т. е. опять-таки соединения, в которых оба первоначально находившихся в комплексе кислотных остатка (Cl, NO_3) заменены циклообразующим остатком гликоколя.

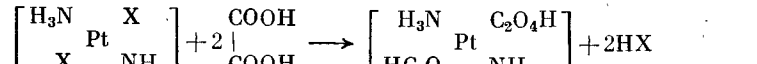
Упомянутые реакции протекают согласно уравнениям:



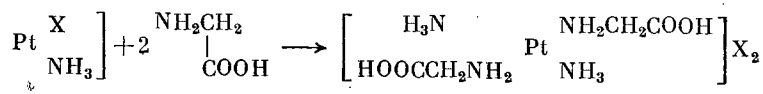
и



Что касается β-изомеров, то они реагируют с щавелевой кислотой и гликоколем согласно уравнениям:



и



Эти данные с полной очевидностью показывают, что в β-изомерах оба кислотных остатка не могут быть замещены одним циклообразующим заместителем, и тем самым *цис*-положение кислотных остатков в α-изомерах и *транс*-положение их в β-изомерах может считаться доказанным независимо от метода Вернера.

Убедительность этого доказательства еще очень сильно возрастает благодаря тому, что с помощью тиомочевинной реакции Н. С. Курнакова можно поставить вне всякого сомнения отсутствие изменений конфигурации при замене кислотных остатков соединений $[PtA_2X_2]$ щавелевой кислотой и гликоколем.

В 1935 г. к только что описанным двум химическим методам определения конфигурации изомерных платосолей был добавлен также физико-химический метод, а именно, измерение дипольных моментов изомеров типа $[PtA_2X_2]$ (Иенсен) [40].

Теоретически можно ожидать, что несимметрично построенные *цис*-соединения должны обладать значительными по величине дипольными моментами. Дипольный момент *транс*-соединений $\begin{bmatrix} A & X \\ X & Me & A \end{bmatrix}$ в случае, если координированные группы состоят из одного атома или представляют собой атомные группы, результирующие моменты которых лежат в одной плоскости, должен быть равен нулю (в предположении плоскостной конфигурации). Наличие у *транс*-соединения типа $[PtA_2X_2]$ дипольного момента может быть обусловлено либо неполной компенсацией дипольных моментов самих координированных групп (при сохранении плоскостной конфигурации всего комплекса), либо отклонением от плоскостной конфигурации. Учитывая последнее обстоятельство, при соответствующем выборе координированных групп можно использовать измерение дипольных моментов не только для решения вопроса о *цис*- или *транс*-конфигурации данного комплекса, но и для выбора между отдельными пространственными моделями, равно допускающими наличие *цис-транс*-изомерии.

К сожалению, широкое применение этого очень ценного метода ограничивается трудной растворимостью большинства относящихся сюда комплексов в органических растворителях, допускающих измерение дипольных моментов (C_6H_6, CCl_4 и др.). Тем не менее, Иенсену удалось, используя растворимость, хотя и очень малую, пиридинового аналога β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в бензоле, показать, что дипольный момент этого соединения практически равен нулю, и тем самым ему должно быть приписано строение *транс*.

Таким образом, мы можем считать формулы строения изомерных платосолей твердо обоснованными тремя независимыми друг от друга методами. Однако наряду с подтверждением результатов, уже ранее полученных другими методами, при помощи измерения дипольных моментов удалось также получить и существенно новые данные, вносящие изменения в прежние воззрения. Хотя закономерности образования *цис*- и *транс*-изомеров справедливы для случая воздействия на соединения $K_2[PtX_4]$ аммиака и аминов (при этом получаются *цис*-соединения) и для расщепления соединений типа $[PtA_4]X_2$, где А — аммиак или амин (получаются *транс*-соединения), но они отнюдь не всегда выдерживаются, если вместо аммиака или аминов работать с серусодержащими лигандами или замещенными фосфинами. Раньше склонны были полагать, что эти закономерности имеют универсальный характер.

В частности, было показано, что расщепление относящихся к тетраминовому типу соединений $[Pt(PR_3)_4]X_2$ и $[Pt(R_2S)_4]X_2$ (где PR_3 — третичные фосфины, а R_2S — диалкилсульфиды) в ряде случаев приводит к образованию *цис*-, а не *транс*-соединений, которые должны были бы получиться в соответствии с закономерностью Иергенсена.

Приведем цифры, полученные при измерении дипольных моментов (в дебаях) некоторых изомерных комплексов Pt (II), содержащих координированные молекулы третичных фосфинов и тиоэфиров:

Транс-$[Pt(E_3P)_2Br_2]$ . .	0	*Цис*-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_2]$ . . .	11,5
Цис-$[Pt(E_3P)_2Br_2]$ . . .	11,2	*Транс*-$[Pt(E_2S)_2Cl_2]$ . . .	2,41
Транс-$[Pt(E_3P)_2I_2]$ . . .	0	*Цис*-$[Pt(E_2S)_2Cl_2]$	9,5
Цис-$[Pt(E_3P)_2I_2]$	8,2	*Транс*-$[Pt(Pr_2S)_2Cl_2]$ . .	2,35
Транс-$[Pt(E_3P)_2(NO_2)_2]$	0	*Цис*-$[Pt(Pr_2S)_2Cl_2]$ . . .	9,0
Цис-$[Pt(E_3P)_2(NO_2)_2]$ . .	(не измерен)	*Транс*-$[Pt(E_2S)_2Br_2]$ . . .	2,26
Транс-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_2]$. . .	0	*Цис*-$[Pt(E_2S)_2Br_2]$ . . .	8,9

А. А. Гринберг и А. Д. Троицкая [41] измерили в бензоле дипольные моменты *цис*-$[Pt\{P(OC_2H_5)_3\}_2Cl_2]$ и соответствующего иодида и нашли их равными 9,12 и 11,1 дебая. Для этих соединений Розенгейм, руководствуясь соображениями аналогии с азотсодержащими соединениями, принимал *транс*-строение.

Следует указать, что автору совместно с З. А. Разумовой и А. Д. Троицкой [42] удалось установить полное соответствие результатов определения конфигурации комплексов Pt(II) с фосфорсодержащими лигандами методом дипольных моментов и чисто химическими методами.

Из приведенных данных можно видеть, что, действительно, *цис*-соединения характеризуются большими дипольными моментами. *Транс*-соединения, содержащие симметрично построенные замещенные фосфины, не имеют дипольного момента, а *транс*-соединения, содержащие диалкилсульфиды, все же имеют дипольный момент, хотя и гораздо меньший, чем соответствующие *цис*-изомеры.

Основываясь на отсутствии дипольного момента у *транс*-производных замещенных фосфинов, Иенсен приписывает наличие дипольного момента у *транс*-сульфидных комплексов особенностям структуры диалкилсульфидов, которые исключают возможность полного уравновешивания дипольных моментов противолежащих групп. Попытки объяснения найденных отступлений от закономерности *транс*-расщепления тетраминов будут даны ниже (стр. 347 и сл.).

Все имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют сомневаться в том, что изомеры $[PtA_2X_2]$ в действительности являются *цис-транс*-изомерами. Возникающие время от времени попытки отдельных исследователей возродить в той или иной форме старые доверneровские представления о том, что в данном случае мы имеем дело не со стереоизомерией, а со структурной изомерией, настолько бессильны противостоять громадному опытному материалу, подтверждающему точку зрения Вернера, что нам нет необходимости на них останавливаться. Укажем лишь на то, что самая причина возникновения подобных попыток обусловлена желанием объяснить различные химические свойства изомеров, не считаясь с явлениями взаимного влияния координированных групп.

Бесспорное наличие у комплексных соединений платины геометрической изомерии, исключающее возможность исходить из модели правильного тетраэдра, теоретически совместимо с пирамидальной моделью или с моделью неправильного тетраэдра. В связи с этим также было произведено большое число исследований.

Разбор стереохимических следствий плоскостной и пирамидальной модели приводит к тому, что соединения, содержащие ион типа [Pt abcd], должны существовать в виде трех геометрических изомеров, строение которых дано на рис. 26 и (на основе пирамидальной модели) на рис. 27. Различие состоит в том, что если бы соответствующие соединения были построены в согласии с пирамидальной моделью,

то все три геометрически изомерные модификации должны были бы расщепляться на оптические антиподы.

И. И. Черняев [43], действительно, синтезировал все три требуемые обеими моделями стереоизомерные формы соединения состава $[Pt(NH_3)PyHxNO_2]X$. Попытки расщепить эти соединения на оптические антиподы не привели к положительному результату, что говорит в пользу плоскостной модели.

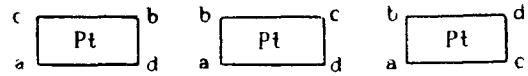


Рис. 26. Геометрические изомеры типа [Pt abcd] на основе плоскостной модели.

Далее, в пользу плоскостной модели говорят также и следующие факты. Реакция с тиомочевиной указывает, что различие свойств геометрических изомеров $[PtA_2X_2]$ является чрезвычайно характерным и не зависимым от природы координированных групп; если исходить из плоскостной модели, то это будет вполне понятно, ибо различие свойств обеих модификаций обусловлено здесь не различным отстоянием одинаковых координированных групп друг от друга, а тем, что в одном случае (*цис*-положение) одинаковые координированные группы X *не* разделены центральным атомом, а в другом — *разделены* (*транс*-положение); если исходить из пирамидальной модели, то различие свойств изомеров, обусловленное лишь небольшими (и колеблющимися от случая к случаю) разницами в их взаимном состоянии, никак не могло бы быть столь постоянным и характерным. Плоскостная модель находит прямое подтверждение в отсутствии дипольных моментов у *транс*-соединений состава $[Pt(E_3P)_2X_2]$. Рентгенографический анализ соединений $K_2[PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и некоторых других привел к выводу, что ионы $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (а также $[PdCl_4]^{2-}$) имеют структуру плоского квадрата. К плоскостной модели приводят также результаты волновомеханических расчетов.

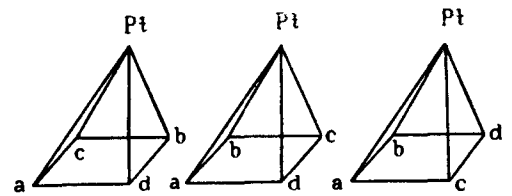


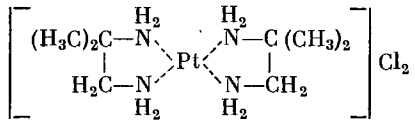
Рис. 27. Геометрические изомеры типа [Pt abcd] на основе пирамидальной модели.

Наконец, к этому надо добавить доказательство правильности плоскостной модели, данное Мильсом и Квибеллем [44]. Эти исследователи синтезировали соединение тетраминового типа, содержащее координированные молекулы мезостильбендиамина и изобутилендиамина состава

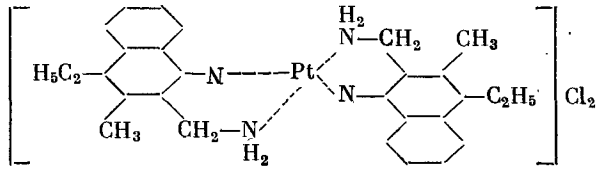
$$\left[\begin{matrix} C_6H_5{-}CHNH_2 \\ | \\ C_6H_5{-}CHNH_2 \end{matrix} \; Pt \; \begin{matrix} NH_2CH_2 \\ | \\ NH_2C(CH_3)_2 \end{matrix}\right] X_2$$

Это соединение интересно тем, что оно может быть расщеплено на оптические антиподы только в том случае, если комплексный ион имеет плоскостную структуру. Пространственная структура не допускает возможности оптического активирования. Безупречно проведенное расщепление этого соединения на антиподы не оставляет сомнений в правильности плоскостной модели.

Однако можно было думать, что если для соединений двухвалентной платины вообще характерна плоскостная конфигурация, то все же, в зависимости от природы координированных групп, могут наблюдаться и отклонения от этой нормы. В пользу такого мнения говорили результаты нескольких работ Рейлена [45] и его сотрудников, утверждавших, что им удалось расщепить на оптические антиподы несколько комплексных соединений двухвалентной платины довольно сложного состава. В частности, речь идет о соединениях состава:



и

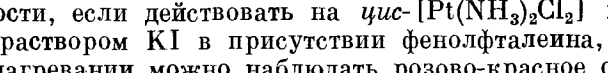


Правда, почти во всех описанных случаях активирования Рейлену не удалось получить оптически деятельных комплексов, которые не содержали бы оптически деятельного аниона. В тех же немногих случаях, где это удалось, измеренные величины вращения почти не выходили за пределы ошибки опыта.

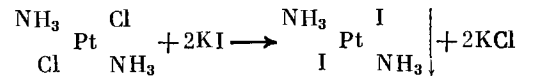
Иенсен [46] экспериментально показал, что работы Рейлена не были свободны от погрешностей. Внесение соответствующих поправок, по-видимому, заставляет нас признать, что и эти немногие данные, казалось бы, указывавшие на отдельные отклонения от плоскостной конфигурации, следует считать недействительными. Разумеется, теоретически можно представить себе некоторые отклонения от строго плоскостной конфигурации, обусловленные специфическими особенностями отдельных сложно построенных заместителей, однако пока, по-видимому, неизвестны случаи, где подобные отклонения становятся столь значительными, чтобы стало возможным оптическое активирование.

Автору совместно с А. И. Доброборской и Г. А. Шагисултановой [47] удалось найти новую реакцию, позволяющую быстро отличать *цис*-изомерные платосоли от *транс*-изомерных. Эта реакция основана на том, что в *цис*-диаминах молекулы аммиака или амина благодаря *транс*-

влиянию более подвижны, чем в *транс*-диаминах, и могут быть вытесняемы из комплекса при действии каких-либо лигандов, обладающих большой тенденцией к комплексообразованию с платиной. В частности, если действовать на *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ концентрированным раствором KI в присутствии фенолфталеина, то уже при легком нагревании можно наблюдать розово-красное окрашивание, обусловленное отщеплением аммиака согласно схеме



Транс-изомер в аналогичных условиях дает лишь желтый осадок *транс*-дииододиаммина в соответствии с уравнением:



В совместной работе автора с Е. Н. Иньковой и А. И. Доброборской [48] было обнаружено еще одно очень характерное различие геометрически изомерных платодиамминов. Оно состоит в том, что только *цис*-изомеры показывают в концентрированных растворах электролитов с общим ионом более высокую растворимость, чем в воде.

3. СОЕДИНЕНИЯ ОСТАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

На стр. 96 и сл. был приведен ряд комплексообразователей, характеризующихся практически постоянным к. ч. 4, а также комплексообразователей, координационное число которых может иметь переменную величину, одним из возможных значений которой является 4.

За последние годы в большом числе работ, выполненных различными авторами, выдвигалась точка зрения, согласно которой комплексы, центральный атом которых характеризуется к. ч. 4, вообще говоря, являются ненасыщенными и при известных условиях способными присоединять дополнительные лиганды за счет повышения координационного числа центрального атома. Так, в литературе имеются спектрофотометрические данные [49], говорящие за то, что ионы $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PdBr_4]^{2-}$ в концентрированных растворах, заключающих избыток ионов хлора или брома, способны превращаться соответственно в ионы типа $[PdX_5]^{3-}$ и $[PdX_6]^{4-}$. Аналогичные данные [50] были получены применительно к производным Ni(II) и Au(III).

В частности, описаны изменения спектра поглощения, истолкованные как процессы перехода иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ в ион $[Ni(CN)_6]^{4-}$

(также в $[Ni(CN)_5]^{3-}$) и ионов $[AuBr_4]^-$, $[Au(SCN)_4]^-$ и $[Au(CN)_4]^-$ в $[AuBr_6]^{3-}$, $[Au(SCN)_5]^{2-}$, $[Au(SCN_6)]^{3-}$, $[Au(CN)_5]^{2-}$ и $[Au(CN)_6]^{3-}$. Доказательства существования подобных комплексных ионов получены в основном при исследовании водных и неводных растворов. Было бы очень важно расширить исследования по выделению соответствующих твердых фаз и их рентгенографическому анализу.

Чатт и Манн [51] уже в 1939 г. приготовили комплексы Pd(II) с *о*-фениленбисдиметиларсином (As—As), имеющие состав $Pd(As—As)_2X_2$ (где X — ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, SCN^-). Упомянутые авторы рассматривали эти комплексы, как производные с «нормальным» для Pd(II) к. ч. 4. Исследования Гарриса и Найхольма [52] дали указания на то, что как в твердом состоянии, так и в растворе (в нитробензоле) имеет место взаимодействие между палладием и анионами X^-.

Позднее Гаррисом, Найхольмом и Филиппсом [53] были синтезированы соответствующие комплексы, производящиеся также от Pt(II) и Ni(II). По данным предварительного рентгеноструктурного исследования, производные Pt(II), Pd(II) и Ni(II) изоморфны и построены по схеме вытянутого неправильного октаэдра. Четыре атома мышьяка располагаются около центрального атома по схеме плоского квадрата, а анионы (в частности ионы иода) располагаются на концах вертикальной оси, которая примерно на 7° отклоняется от прямого угла с плоскостью металл-атомы мышьяка.

Если сопоставить все, что известно к настоящему времени, то можно сказать, что у производных Pt(II) тенденция к проявлению к. ч. больше 4 выражена в наименьшей степени. Необходимо отметить еще одно обстоятельство. Соединения состава $[Me(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ и $K_2[MeCl_4]$ (где Me — Pd, Pt) кристаллизуются в квадратной системе. По данным рентгеноструктурного анализа, плоскоконфигурированные ионы расположены непосредственно друг над другом. Расстояния между атомами металла выше 4Å, так что можно говорить об отсутствии связей металл — металл. Однако в целом ряде диамагнитных комплексов Ni(II), Pd(II) и Pt(II), расстояния металл — металл оказываются гораздо короче. Таково положение в случае диоксиминов Ni(II), Pd(II) и Pt(II), а также в случае зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ и некоторых аналогичных соединений. В этом случае укорочение расстояния металл — металл трактуется как возникновение интерметаллических связей и, следовательно, как переход от чисто квадратной конфигурации к неправильно октаэдрической с удлиненной вертикальной осью [54].

Упомянутые на стр. 414 данные автора этой книги и М. И. Гельфмана [55] находятся в удовлетворительном согласии с представлением о том, что в кристаллах соединений типа соли Магнуса (зеленой) имеют место связи металл — металл. Интересно, что в кристаллах

розовой модификации соли Магнуса такие связи не обнаруживаются.

Если для ряда элементов, как правило, характеризующихся наличием к. ч. 4 в кристаллическом состоянии; а при соблюдении определенных условий и в растворах, можно получить указания на повышение координационного числа, то все же в разбавленных водных растворах соответствующие ионы будут представлять собой относительно прочное сочетание центрального иона с четырьмя практически эквивалентно расположенными лигандами. Дополнительные лиганды, взаимодействующие с центральным ионом в кристаллическом состоянии, в этих условиях будут заменены относительно слабо связанными молекулами воды. Заряженные квадратные или тетраэдрические ионы при всех условиях должны взаимодействовать с полярными молекулами воды.

Соединения типа аммиакатов, гидратов и двойных солей, в которых центральный атом имеет к. ч. 4, должны быть связаны друг с другом переходными рядами. Примеры таких рядов были уже приведены при рассмотрении соединений двухвалентной платины (стр. 208). В этом случае имелся полный ряд соединений, начиная от аммиакатов $[Pt(NH_3)_4]X_2$ и кончая двойными солями $K_2[PtX_4]$. Можно добавить, что известны также отдельные члены переходного ряда от аммиакатов к аквосолям. Так, описаны соединения $[Pt(NH_3)_3H_2O]X_2$ и $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]X_2$, причем последнее — даже в двух требуемых теорией изомерных модификациях. Соединения типа $[Pt(NH_3)(H_2O)_3]X_2$ и $[Pt(H_2O)_4]X_2$ пока еще не получены.

Для других центральных атомов, характеризующихся к. ч. 4, столь законченных переходных рядов от аммиакатов к двойным солям пока не имеется. Однако отдельные члены подобных рядов известны в большом количестве. Здесь можно различать соединения тетраминового, ацидотриаминового, диацидодиаминового, триацидомоноаминового и, наконец, тетрацидотипа. Примером соединений тетраминового типа являются соединения $[PtA_4]X_2$, а соединений остальных типов — соответственно $[PtA_3X]X$, $[PtA_2X_2]$, $[PtAX_3]R$ и $[PtX_4]R_2$.

Соединения тетраминового типа. Соединения тетраминового типа содержат комплексный ион состава MeA_4, где Me — центральный атом, A — молекула типа аммиака и воды (координационная емкость равна единице).

Заряд подобного комплексного иона равен заряду центрального иона. От этого правила отступление будет только в тех случаях, когда роль молекул A играют протонсодержащие молекулы RH, способные в заметной степени диссоциировать на ионы водорода, уходящие в раствор, и ионы R, остающиеся в связи с центральным ионом комплекса. В этом последнем случае каждый отщепляющийся протон будет снижать заряд комплексного иона на единицу за счет превращения первоначально находившейся в комплексе нейтральной

молекулы RH в кислотный остаток R. Последовательная диссоциация протонов из внутренней сферы влечет за собой возникновение своеобразных переходных рядов, примером которых может служить переходный ряд соединений, реализованный А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном [56] для гликоколевых производных двухвалентной платины. Исходным членом ряда здесь является соединение тетраминового типа состава $[Pt(GlH)_4]X_2$. Ион $[Pt(GlH)_4]^{2+}$ несет на себе двойной положительный заряд в соответствии с зарядом центрального иона платины. Однако в растворе происходит ступенчатое отщепление водородов карбоксильных групп, причем возникают следующие равновесия:

$$[Pt(GlH)_4]^{2+} \rightleftarrows [Pt(GlH)_3Gl]^{+} + H^{+}$$
$$[Pt(GlH)_3Gl]^{+} \rightleftarrows [Pt(GlH)_2Gl_2]^{0} + H^{+}$$
$$[Pt(GlH)_2Gl_2]^{0} \rightleftarrows [Pt(GlH)Gl_3]^{-} + H^{+}$$
$$[Pt(GlH)Gl_3]^{-} \rightleftarrows [PtGl_4]^{2-} + H^{+}$$

Удалось выделить и изучить ряд соединений состава $[Pt(GlH)_4]X_2$, соединение $[Pt(GlH)_2Gl_2]$, а также ряд солей, содержащих анион $[PtGl_4]^{2-}$ (например, $Ba[PtGl_4]$, $Ag_2[PtGl_4]$, $(NH_4)_2[PtGl_4]$). В данном случае достаточно растворить в воде какой-нибудь один член ряда, чтобы за счет взаимодействия с ионами воды возникли и остальные. Положение равновесия может быть сдвигаемо в ту или иную сторону путем изменения кислотности раствора *.

Помимо производных Pt(II), представители соединений тетраминового типа с достоверностью известны для Pd(II), Hg(II), Au(III). Есть также указания на некоторые производные Cu(II), Ni(II), Co(II) и некоторых других металлов, нуждающиеся в дальнейшей проверке.

Трудности отнесения некоторых соединений к данному типу сводятся к тому, что для производных некоторых металлов, склонных менять величину координационного числа, иногда трудно без очень детальных исследований отличить соединение типа $[MeA_4]X_2$ от соединения типа $[MeA_4X_2]$, в котором соответствующий центральный атом проявляет к. ч. 6. В последнем случае кислотные остатки должны были бы быть связанными неионогенно, однако если соответствующий центральный атом не является очень типичным комплексообразователем, то в растворе с большой легкостью протекают сольватационные процессы, сопровождающиеся переходом кислотных остатков в состояние свободных ионов. Для различения подобных соединений крайне важны данные рентгенографического анализа.

Подобные данные применительно к соединениям никеля и меди были в последние годы получены М. А. Порай-Кошицем [58] и его учениками. Их исследования показали, что производные никеля типа $Ni(NH_3)_4X_2$, которые раньше часто интерпретировались, как соединения тетраминового типа и тетраэдрической структуры, на самом деле характеризуются наличием к. ч. 6 и структурой неправильного октаэдра. В качестве примера можно привести структуру соединений типа $[NiA_4X_2]$ (где A — нейтральная молекула, а X — кислотный остаток) (рис. 28).

* Многочисленные смешанные тетрамины Pt(II), содержащие в своем составе координированные молекулы гидроксиламина, аммиака и пиридина, были синтезированы В. И. Горемыкиным и К. А. Гладышевской [57].

В качестве примера соединений, содержащих ионы тетраминового типа, можно привести:
производные палладия

$$[Pd(NH_3)_4]X_2;\quad [PdEn_2]X_2;\quad [PdPy_4]X_2;$$
$$[PdPn_2]X_2;\quad [Pd(Thio)_4]X_2$$

производные ртути

$$[Hg(NH_3)_4]X_2;\quad [Hg(Thio)_4]X_2$$

производные золота

$$[Au(NH_3)_4]X_3;\quad [AuEn_2]X_3;\quad [AuPn_2]X_3$$

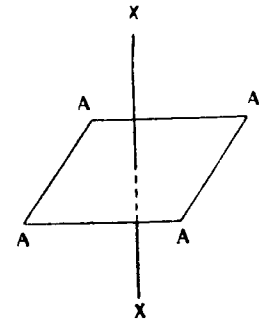


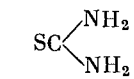
Рис. 28. Кристаллическая структура соединений типа NiA_4X_2 (A — нейтральная молекула, X — кислотный остаток).

По признаку состава к соединениям, содержащим ионы тетраминового типа, еще недавно было принято относить такие соли, как $Cu(NH_3)_4X_2$, $Cu(En)_2X_2$, $Co(NH_3)_4X_2$, $Cd(NH_3)_4X_2$, $Zn(NH_3)_4X_2$ и некоторые другие.

Сейчас положение несколько осложнилось тем, что для большей части соединений такого состава в кристаллическом состоянии установлена «октаэдричность» структуры, обусловленная наличием взаимодействия между центральным ионом и кислотными остатками X. Однако степень подобного уклонения от к. ч. 4 при данном центральном атоме зависит как от химической природы нейтральных лигандов, так и от природы остатков X.

Учитывая то, что характер координации в кристалле и в растворе далеко не всегда одинаков, а также то, что, например для аммиакатов Cu(II), имеет место координация молекул аммиака по схеме плоского квадрата, а координация воды лишь на концах удлиненной вертикальной оси, в водных растворах в ряде случаев можно трактовать такие «октаэдроподобные» ионы, как ионы тетраминового типа, отвечающие к. ч. 4.

Специального упоминания заслуживает весьма интересное соединение хлорида ртути $HgCl_2$ с четырьмя молекулами тиомочевины



В то время как $HgCl_2$ является почти неэлектролитом, $[Hg(Thio)_4]Cl_2$ обнаруживает молекулярную электропроводность,

характерную для трехионного электролита ($\mu = 244$ при $V = 1024$).

Соединения ацидотриаминового типа. Общая формула ацидотриаминового иона может быть записана в виде $[MeA_3X]^{n-1}$ (где n — валентность центрального атома). Как уже было указано на стр. 208, среди соединений Pt(II) известно очень много производных, относящихся к этому типу. Здесь можно дополнительно указать на соединения

$$\begin{bmatrix} H_3N & & SO_4 \\ & Pt & \\ H_2O & & NH_3 \end{bmatrix} \text{ и } [Pt(NH_3)_3SO_3]$$

ведущие себя, как неэлектролиты (эффект замены во внутренней сфере одновалентного кислотного остатка двухвалентным, занимающим только одно координационное место).

Отдельные указания на соединения рассматриваемого типа имеются лишь в химии ближайшего аналога двухвалентной платины, т. е. двухвалентного палладия. Для других металлов соединения ацидотриаминового типа с достоверностью неизвестны.

Соединения диацидодиаминового типа. Соединений этого типа известно довольно много, так как в смысле способов получения они являются гораздо более доступными, нежели соединения ацидотриаминового или триацидомоноаминового типа. Общая формула иона данного типа $[MeA_2X_2]^{n-2}$.

Рассмотренные нами выше характерные представители диацидодиаминов, а именно соединения $[PtA_2X_2]$, были типичными неэлектролитами. Однако не следует думать, что это должно относиться ко всем соединениям рассматриваемого типа, если даже не считаться с возможностью вторичной диссоциации молекул А во внутренней сфере и с заменой одновалентных кислотных остатков многовалентными.

Простейшие соединения состава $[Me(NH_3)_2X_2]$ (где X — галоген) могут в растворах вести себя и как электролиты, если связь между металлом и кислотным остатком является не очень прочной. В подобных случаях сольватационные процессы с *вымыванием* неионогенно связанных кислотных остатков во внешнюю координационную сферу идут много быстрее и легче, нежели в случае описанных выше комплексов платины. К тому же устанавливающееся сольватационное равновесие типа

$$[MeA_2X_2] + 2H_2O \rightleftarrows [MeA_2(H_2O)_2]X_2$$

может быть практически нацело сдвинуто вправо. В первое время после выдвижения координационной теории ряд химиков был склонен рассматривать подобные явления как противоречащие теории. Это происходило вследствие превратного представления о том, что все соединения типа $[MeA_2X_2]$ обязательно должны быть неэлектролитами вне зависимости от природы составных частей комплекса и взаимного влияния координированных групп.

На самом деле и платиновые комплексы не являются *абсолютными* неэлектролитами, как это уже было видно при внимательном рассмотрении рис. 24 и 25.

По данным Л. А. Чугаева и Н. А. Владимирова [59], изучавших молекулярную электропроводность аммиачных производных тетранитроплатоата при 25° С и разведении 1 *моль* на 1000 *л* соответствующая величина для $\begin{bmatrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ H_3N & & NO_2 \end{bmatrix}$ равна 0,95, а для $\begin{bmatrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ O_2N & & NH_3 \end{bmatrix}$ — 2,42. В 1939 г. И. И. Черняев и М. М. Якшин [60] изучали молекулярную электропроводность этих изомеров и нашли для *цис*-производного $\mu = 2{,}79$ (через 15 *мин* после внесения навески в воду), а для *транс*-изомера $\mu = 4{,}80$ (через 25 *мин* после внесения навески в воду и при разведении 1 *моль* на 2000 *л*). В соответствии с большой прочностью связи $Pt—NO_2$ электропроводность динитродиамминов очень мало меняется во времени.

Дихлородиамины в водном растворе уже менее устойчивы в отношении взаимодействия координированного хлора с водой.

Наименьшие начальные значения μ, которые И. И. Черняеву и М. М. Якшину удалось наблюдать при 25° С и $V = 2000$, составляли для *цис*-дихлородиаммина 2,81 (через 20 *мин* после внесения навески в воду), а для соответствующего *транс*-изомера 21,9 (спустя 35 *мин*). По более старым данным Петерсена, при 25° С и $V = 1000$ для *транс*-дихлородиаммина начальное значение μ составляет 5,4. Однако электропроводность обоих изомерных дихлородиамминов постепенно нарастает во времени. Ход изменения электропроводности во времени неодинаков, как это можно видеть на рис. 29 *.

Если взять комплексы платины, в которых роль X играет ион NO_3^-, еще менее склонный к комплексообразованию, чем хлор, то здесь «неэлектролиты» $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ показывают уже весьма значительную величину электропроводности. Так, Иенсен [61] нашел, что *цис*-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ уже через 15 *мин* после начала растворения показывает $\mu = 148$ ($V = 200$ *л*, $t = 25°$ С). Через 75 *мин* μ достигает значения 188. *Транс*-$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ через 15 *мин* после начала растворения дает $\mu = 27$ ($V = 350$ *л*, $t = 25°$ С). Через 75 *мин* μ становится равной 92.

Палладий, будучи более электроположительным, чем платина, является менее типичным комплексообразователем. Связь его с координированными группами вообще слабее, чем у платины. В соответствии с этим образуемые им комплексы в водном растворе гораздо менее устойчивы.

---

* Нормально величина μ при $V = 4000$ должна лежать выше, чем при $V = 2000$. Наблюдаемое отклонение для *цис*-изомера, по мнению авторов, обусловлено адсорбционными процессами на электродах.

А. А. Гринберг, В. М. Шульман и С. И. Хорунженков [62] показали, что молекулярная электропроводность *цис*-дихлородиамминпалладия $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ через 2 *мин* после приготовления раствора ($V = 1000$, $t = 25°$ С) составляет уже 68,1. Далее электропроводность быстро нарастает во времени, достигая через 17 *ч* величины 139,6. Для *транс*-изомера того же состава, изучаемого в тех же условиях, через 4,5 *мин* электропроводность равна 41,7. Через 19 *ч* она достигает значения 140,9. *Цис*-бромид $[Pd(NH_3)_2Br_2]$ через 5 *мин* показывает 110,6 ($V = 2000$, $t = 25°$ С), а *транс*-бромид того же состава 44 (в тех же условиях).

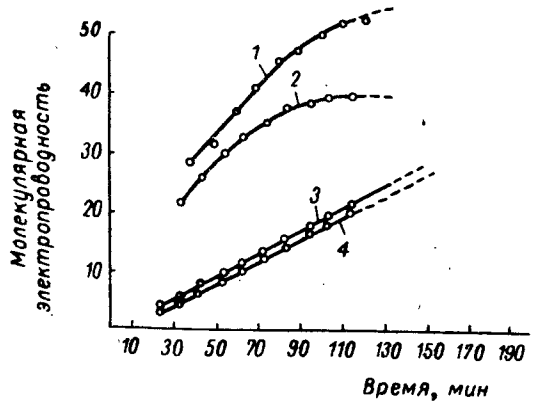


Рис. 29. Молекулярная электропроводность водных растворов $[(NH_3Cl)_2Pt]$ и $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$ при 25° С:

1 — $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$ ($V = 4000$); *2* — $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$ ($V = 2000$); *3* — $[(NH_3Cl)_2Pt]$ ($V = 2000$); *4* — $[(NH_3Cl)_2Pt]$ ($V = 4000$).

Если же взять комплекс $[Pd(NH_3)_2C_2O_4]$, то в этом случае через 7 *мин* после начала растворения $\mu = 10{,}14$ ($V = 1000$, $t = 25°$ С). Здесь проявляется уже отмечавшееся нами стабилизирующее влияние циклической группировки (правило Л. А. Чугаева).

Производные других металлов, например двухвалентных никеля, кобальта, меди, марганца в водном растворе, вообще говоря, еще менее устойчивы, чем соединения двухвалентного палладия. Так, по данным Рейценштейна, молекулярная электропроводность $[CoCl_2Pt_2]$ составляет 218,8 ($V = 1024$ *л*, $t = 25°$ С), т. е. очень близка к цифрам, характерным для трехионных электролитов. Очевидно, в данном случае гидратационный процесс затрагивает оба *внутрикомплексных* кислотных остатка в соответствии с уравнением:

$$[CoCl_2Py_2] + 2H_2O \rightleftarrows [CoPy_2(H_2O)_2]Cl_2$$

В случае палладия процесс в основном протекает согласно уравнению:

$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pd(NH_3)_2(H_2O)Cl]Cl$$

Само собой разумеется, что если растворять соответствующие комплексы не в воде, а в менее полярных растворителях, обладающих малой величиной диэлектрической постоянной, то нарушение неионогенной связи между металлом и кислотным остатком происходит в гораздо меньшей степени и может даже совсем не иметь места. Так, Иенсен показал неизменяемость при растворении в бензоле ряда

относящихся к этому же типу производных двухвалентных никеля и кобальта.

В тех же случаях, когда неионогенная связь металл — кислотный остаток достаточно прочна, соответствующий комплекс действительно ведет себя, как неэлектролит. Дополнительным примером может служить соединение $[HgCl_2(Thio)_2]$.

Из данной на стр. 236 общей формулы диацидодиаминового иона следует, что диацидодиамины трехвалентных металлов должны быть двойными электролитами (если отвлечься от каких-либо изменений комплекса за счет взаимодействия с растворителем).

Соединения типа $[MeA_2X_2]$ могут в водном растворе показывать наличие молекулярной электропроводности не только за счет взаимодействия с растворителем, вследствие которого группы X оттесняются во внешнюю сферу, но также и по другим причинам, связанным с особым характером отдельных координированных групп. Так, если роль X играет группа $HC_2O_4^-$, способная к диссоциации с отщеплением иона водорода, то соединения типа

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & O_4C_2H \\ & Pt & \\ HC_2O_4 & & NH_3 \end{matrix}\right]$$

обнаруживают значительную величину электропроводности, обусловленную процессами, протекающими согласно уравнениям:

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & O_4C_2H \\ & Pt & \\ HC_2O_4 & & NH_3 \end{matrix}\right] \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_3N & & O_4C_2 \\ & Pt & \\ HC_2O_4 & & NH_3 \end{matrix}\right]^- + H^+$$

и

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & O_4C_2 \\ & Pt & \\ HC_2O_4 & & NH_3 \end{matrix}\right] \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_3N & & O_4C_2 \\ & Pt & \\ C_2O_4 & & NH_3 \end{matrix}\right]^{2-} + H^+$$

То же самое относится и к соединению состава $[Pt(GlH)_2Gl_2]$ (стр. 237).

Приводим примеры отдельных представителей типа диацидодиаминов:

производные палладия

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, *цис* и *транс*; $[Pd(NH_3)_2Br_2]$ *цис* и *транс*; $[PdPy_2Cl_2]$ *цис* и *транс*

$[PdPy_2Br_2]$ *цис* и *транс*; $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ *цис* и *транс*

$[Pd\{P(CH_3)_3\}_2Cl_2]$ и т. п.

производные никеля

$[Ni(NH_3)_2Cl_2]$, $[NiPy_2(CH_3COO)_2]$, $[Ni(DH)_2]$,

$[Ni(E_3P)_2X_2]$, $[Ni(Pr_3P)_2X_2]$, $[Ni(E_3As)_2X_2]$

производные кобальта

$[Co(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(NH_3)_2Br_2]$; $[CoPy_2Cl_2]$, $[CoPy_2Br_2]$
розовая и фиолетовая формы

производные меди

$[Cu(NH_3)_2Cl_2]$, $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$, $[CuPy_2Cl_2]$, $[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$

производные цинка

$[Zn(NH_3)_2Cl_2]$

производные кадмия

$[Cd(NH_3)_2X_2]$; $[CdPy_2X_2]$

(где X — Cl^-, Br^-, I^-).

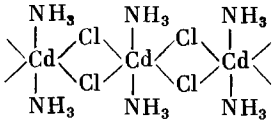
производные ртути

$[HgCl_2(Thio)_2]$; $[Hg(SCN)_2(Thio)_2]$; $[Hg(SCN)_2(NH_3)_2]$, $[Hg(CN)_2Py_2]$

Сводка эта ни в коей мере не претендует на полноту. Более подробные сводки можно найти у Вернера и Вейнланда.

Следует отметить, что большинство относящихся к этой группе соединений требует еще дальнейшего исследования с целью подтверждения величины значения координационного числа и более детального изучения функции кислотных остатков.

Рентгенографический анализ $[Cd(NH_3)_2Cl_2]$ показал, например, что это соединение имеет структуру



т. е. структуру бесконечных цепей, в которых к. ч. кадмия равно 6.

Соединения триацидомоноаминового типа. Общая формула триацидомоноаминового иона может быть написана в виде $[MeAX_3]^{n-3}$. Катионные комплексы подобного типа могли бы получаться только от центральных атомов с валентностью, превышающей три. Такие соединения неизвестны.

При валентности центрального атома меньше трех соответствующие комплексы должны относиться к разряду анионных. Подобные комплексы известны в очень небольшом числе. Кроме уже упоминавшихся триацидомоноаммин-платоатов и их аналогов (соли Косса), описаны соответствующие соединения двухвалентного палладия $Me[PdNH_3Cl_3]$. К комплексам данного типа, по-видимому, относятся полученные и изученные Коттоном, Фаутом и Гудгейм[63] соединения, содержащие ионы $[NiPh_3PX_3]^-$ (где X — Br^- или I^-). Сюда же, по-видимому, должно быть отнесено соединение состава $[HgCl_3C_6H_{12}N_4]Me$ (где $C_6H_{12}N_4$ — гексаметилентетрамин).

Наконец, если валентность центрального атома равна трем, то соединения триацидомоноаминового типа должны относиться к категории солей-неэлектролитов. Разумеется, и в данном случае нужно считаться с тем, что первичные неэлектролиты могут в результате взаимодействия с растворителем подвергаться более или менее далеко идущим изменениям. К этой группе соединений относится ряд продуктов присоединения, производящихся от хлорида золота (III), галогенидов висмута, сурьмы, бора и некоторых других. В частности, можно привести соединения:

$[AuCl_3Py]$, $[AuCl_3CNCH_3]$, $[AuCl_3PCl_5]$, $[AuCl_3SCl_4]$,
$[BiCl_3NO]$, $[BiCl_3C_9H_7N]$, $[BiI_3Py]$, $[BiI_3C_9H_7N]$,
$[SbCl_3NH_3]$, $[SbCl_3C_9H_7N]$, $[BF_3NH_3]$, $[BF_3CNCH_3]$

Тетрацидосоединения. Тетрацидосоединения, содержащие ион $[MeX_4]^{n-4}$ известны в очень большом числе. В большинстве своем они являются производными двухвалентных металлов и имеют состав $Me'_2[MeX_4]$ (где Me′ — одновалентный металл). Кроме того, известны многочисленные производные трехвалентных металлов общей формулы $Me'[MeX_4]$.

Рентгеноструктурные исследования показали, что не во всех случаях ионы состава MeX_4^{2-} представляют собой простые обособленные ионы. В солях K_2PtCl_4 и K_2PdCl_4 действительно содержатся ионы $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$.

Однако в кристаллах $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ и $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ содержатся бесконечные цепи, напоминающие только что упомянутую структуру $Cd(NH_3)_2Cl_2$.

Четырехвалентные центральные атомы с к. ч. 4 должны были бы образовать неэлектролиты типа MeX_4. Подобный случай реализован на примере соединений углерода. Большинство других четырехвалентных центральных атомов характеризуется к. ч. 6.

Катионные комплексы тетрацидо-типа почти неизвестны.* Возможно, что тетрацидо-катион содержится в соединении $[PCl_4][AuCl_4]$. Огромное разнообразие тетрацидо-соединений обусловлено возможностью варьирования природы центрального атома Me и кислотных остатков X, не говоря уже о варьировании радикалов, находящихся во внешней координационной сфере. Типичным примером тетрацидокомплекса является уже рассмотренный нами тетрахлороплатоат калия, а также множество соединений, которые могут быть

* Предположение о существовании катиона $[PCl_4]^+$ подтверждается как рентгенографическими данными по структуре PCl_5 (катионы PCl_4^+ и анионы PCl_6^-), так и данными Я. А. Фиалкова и А. А. Кузьменко [64], доказавших, что комплекс состава PCl_6I является двойным галогенидом, заключающим ионы PCl_4^+ и $[ICl_2]^-$. Доказано также существование иона $[PBr_4]^+$.

произведены путем полного или частичного замещения хлора различными другими кислотными остатками. При этом роль X могут играть кислотные остатки как одновалентные (Cl, Br, I, SCN, CN, NO_2 и др.), двухвалентные (C_2O_4, SO_4, SO_3, CO_3 и т. п.), так и более высоковалентные. Многовалентные группы атомов могут еще при этом в зависимости от условий показывать различные значения координационной емкости. В смысле устойчивости в водном растворе тетрацидокомплексы могут вести себя весьма различно в зависимости от степени прочности связи между центральным атомом и координированными кислотными остатками. Эта прочность связи определяется как природой атома комплексообразователя, так и природой координированных групп.

Построенные по типу плоскости тетрацидо-ионы, содержащие *различные* координированные группы, должны бы показывать требуемую координированной теорией геометрическую изомерию. В частности, подобная геометрическая изомерия должна была бы наблюдаться у тетрацидоплатоатов состава $Me_2[PtX_2Y_2]$. Однако такая изомерия наблюдена пока только в сугубо специальных случаях, обеспечивающих достаточно большую прочность связи по крайней мере одного сорта координированных кислотных остатков (X или Y). Так, эта изомерия наблюдается на комплексах состава $Me_2[PtCl_2(NH_2SO_3)_2]$ (NH_2SO_3 — остаток аминосульфоновой кислоты $SO_2\langle^{OH}_{NH_2}$).

Эти соединения, по характеру связи совершенно аналогичные диацидодиаминам $[PtCl_2(NH_3)_2]$, действительно получены в виде *цис-* и *транс*-модификаций, строение которых выражается формулами:

$$\left[\begin{matrix}Cl & & NH_2SO_3\\ & Pt & \\ Cl & & NH_2SO_3\end{matrix}\right]Me_2 \quad \text{и} \quad \left[\begin{matrix}Cl & & NH_2SO_3\\ & Pt & \\ SO_3H_2N & & Cl\end{matrix}\right]Me_2$$

цис *транс*

На тетрацидоплатоатах, содержащих «обычные» кислотные остатки, долгое время не удавалось наблюдать *цис-транс*-изомерию. В 1953 г. А. А. Гринбергу, А. И. Доброборской и Г. А. Шагисултановой [47] удалось впервые получить указания на существование геометрических изомеров состава $K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$. Эти формы возникают в процессе взаимодействия эквимолекулярных количеств $K_2[PtBr_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$ согласно схеме:

$$K_2[PtBr_4] + K_2[Pt(NO_2)_4] \rightleftarrows 2K_2[Pt(NO_2)_2Br_2]$$

Изомерные формы можно частично разделить за счет неодинаковой растворимости. *Транс*-форму можно получить практически без примеси *цис*-формы, однако *цис*-форма содержит примесь *транс*-изомера. Обогащенные препараты *цис*-формы удалось получить, действуя в определенных условиях HBr на $K_2[Pt(NO_2)_4]$.

Здесь же уместно упомянуть о том, что геометрические изомеры состава $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$, $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]$ были синтезированы А. В. Бабаевой и Ушаковой [65].

Приведем примеры некоторых известных тетрацидо-соединений:

производные платины

$Me_2[Pt(CN)_4]$; $Me_2[PtCl_4]$; $Me_2[PtBr_4]$; $Me_2[PtI_4]$; $Me_2[Pt(NO_2)_4]$; $Me_2[Pt(SCN)_4]$; $Me_2[Pt(C_2O_4)_2]$;

$$Me_2\left[\begin{matrix}Cl & & NO_2\\ & Pt & \\ Cl & & NO_2\end{matrix}\right]; \quad Me_2\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ Cl\end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix}\\ PtC_2O_4\\ \\ \end{matrix}\!\!\left.\right]; \quad Me_2[PtNO_2Cl_3]; \quad Me_6[Pt(SO_3)_4];$$

$Me_6[Pt(S_2O_3)_4]$; $Me_2[PtCl_3OH]$ и др.

производные палладия

$Me_2[PdCl_4]$; $Me_2[PdBr_4]$; $Me_2[PdI_4]$; $Me_2[Pd(NO_2)_4]$; $Me_2[Pd(CN)_4]$; $Me_2[Pd(C_2O_4)_2]$

производные меди

$Cs_2[CuCl_4]$; $(PyH)_2[CuCl_4]$; $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $(PyH)_2[CuBr_4]$; $K_2[Cu(CN)_4]$; $K_2[Cu(Suc)_4]\cdot 6H_2O$

производные цинка

$[Pt(NH_3)_4][ZnCl_4]$; $Na_2[Zn(C_2O_4)_2]$; $Me_2[Zn(CN)_4]$

производные никеля

$Me_2[Ni(CN)_4]$; $Me_2[Ni(C_2O_4)_2]$

производные ртути

$Me_2[HgI_4]$; $Me_2[Hg(CN)_4]$; $Me_2[Hg(NO_2)_4]$; $Me_2[Hg(SO_3)_2]$; $Me_2[Hg(C_2O_4)_2]$

производные золота

$Me[AuCl_4]$; $Me[AuBr_4]$; $Me[Au(CN)_4]$; $Me[Au(CN)_2Br_2]$ и мн. др.

4. ОЧЕРК СТЕРЕОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 4

Мы уже знаем, что соединения, центральные атомы которых имеют к. ч. 4, могут быть построены как по типу тетраэдра (соединения углерода), так и по типу плоскостному (соединения двухвалентной платины). В этом случае, стало быть, не наблюдается того единства картины, которое характерно для пространственной интерпретации соединений, центральные атомы которых имеют к. ч. 6.

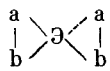
Рассмотрим теперь известные нам данные относительно пространственного строения соединений других, кроме углерода и

двухвалентной платины, элементов с к. ч. 4. Прежде всего надо отметить, что тут многое еще неясно и настоятельно требуются дальнейшие исследования. Сравнительно благополучно обстоит вопрос о стереохимии соединений палладия. Применив к палладию закономерности образования комплексов, прочно установленные на соединениях платины, А. А. Гринбергу [66] и его сотрудникам удалось выяснить, что на палладиевых соединениях типа $[PdA_2X_2]$ также наблюдается *цис-транс*-изомерия. Правда, в данном случае конфигурация изомеров обоснована несколько менее прочно, чем на соединениях платины, однако сопоставление химических и физико-химических свойств изомерных соединений, а также тот факт, что Диккинсону [67] удалось рентгенографическим путем подтвердить плоскостную структуру иона $[PdCl_4]^{2-}$, определенно говорят за то, что Pd(II) в стереохимическом отношении аналогичен Pt(II).

В связи с этим заслуживает упоминания, что удалось получить также и изомерные формы $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ (Манн [68]). Относительно геометрических изомеров платины и палладия с гликоколем см. главу XI.

Учитывая меньшую устойчивость палладиевых комплексов, обусловленную менее гомеополярным характером связи, можно ожидать, что в случае палладия уклонения от плоскостной конфигурации могут наступать несколько легче, чем у платины.

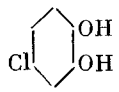
Если, таким образом, палладий в стереохимическом отношении аналогичен платине, то, наоборот, ближайшие соседи углерода по периодической системе, а именно бор и бериллий, в ряде своих производных обнаруживают тетраэдрическую конфигурацию, подтвержденную расщеплением на оптические антиподы соединений типа



Подобные соединения, содержащие циклические группировки, часто обозначаются термином *спираны*.

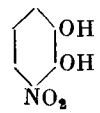
Расщепление на оптические антиподы спирановых комплексов указанного типа было проведено также и для цинка, хотя в этом случае не удалось получить оптически активный комплекс, активность которого была бы обусловлена только асимметрией комплексного иона. Полученные активные комплексы содержали также катион оптически деятельного основания, примененного для расщепления.

В качестве циклического заместителя в случае бора брались



4-хлорпирокатехин

и



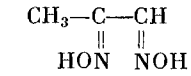
3-нитропирокатехин

Все же было бы преждевременно на основании этих данных утверждать, что комплексы бора и бериллия *всегда* характеризуются наличием именно тетраэдрической конфигурации.

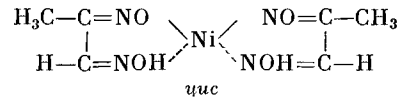
Степень зависимости пространственной конфигурации от природы координированных групп должна быть в данном случае еще выяснена дополнительными исследованиями. Это замечание относится также к стереохимии Ni(II), Cu(II), Co(II), Ag(II) и Au(III).

Для никеля известно следующее:

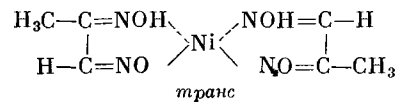
1. Еще в 1910 г. Л. А. Чугаев [69] получил изомерные соединения никеля с метилглиоксимом



Одно из этих соединений представляет собой тонкие иглы вишнево-красного цвета; второе — более крупные таблитчатые кристаллы оранжевого цвета. Первое соединение весьма легко превращается во второе. В некоторых специальных условиях (перекристаллизация из горячего хлороформа) удалось наблюдать и обратный переход. Л. А. Чугаев тогда же высказал мнение, что в данном случае имеет место *цис-транс*-изомерия, выражаемая формулами:

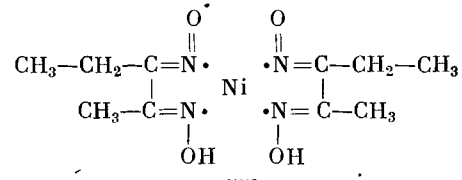


цис

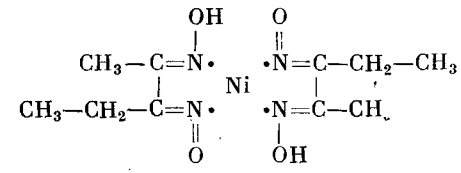


транс

2. В 1932 г. Сегден [70] обнаружил, что аналогичное производное ацетил-пропионил-диоксима также существует в двух изомерных формах, сильно различающихся по точке плавления. Для этих изомеров были предложены следующие координационные формулы:



цис

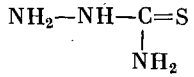


транс

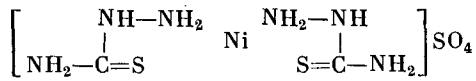
В дальнейшем были приготовлены подобные изомерные никелевые производные с другими несимметричными диоксимами.

Сколько-нибудь строгие доказательства строения, однако, не были даны ни Л. А. Чугаевым, ни другими исследователями *.

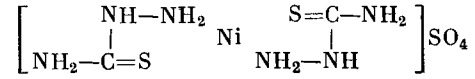
3. Иенсен [71] получил две изомерные формы соединений солей никеля с тиосемикарбазидом



которые различаются по физическим свойствам и, возможно, также являются геометрическими изомерами строения:



и



В случае наличия тетраэдрической конфигурации соединение такого состава должно было бы расщепляться на оптические антиподы. Произведенные в этом направлении опыты оказались безрезультатными. Этот факт, равно как и наличие двух изомерных модификаций, говорит в пользу плоскостной конфигурации этих соединений.

4. Иенсен также синтезировал относящиеся к диацидодиаминовому типу соединения состава $[Ni(R_3P)_2X_2]$ (где $R—C_2H_5$, C_3H_7, C_4H_9, а $X—Cl^-$, Br^-, I^-) и измерил их дипольные моменты в бензольном растворе. Для всех соединений указанного состава дипольный момент близок к нулю, что говорит за плоскостное строение и *транс*-конфигурацию. Для соединения $[Ni(E_3P)_2(NO_3)_2]$, наоборот, был найден большой дипольный момент (8,8 *D*), который может быть теоретически истолкован допущением либо *цис*-конфигурации (при плоскостном строении), либо тетраэдрической структуры. Более вероятным является первое допущение. Однако изомерные формы для соединений указанного состава получены пока не были.

5. Плоскостное строение иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ было доказано путем рентгенографического анализа.

Совокупность приведенных данных говорит в пользу того, что ряд комплексных соединений никеля построен по типу плоскости.

Паулинг полагал, что построенные по типу плоскости соединения никеля должны быть диамагнитными, а тетраэдрически конфигурированные должны проявлять парамагнетизм. С этих позиций такие

* По данным Иенсена различие в свойствах подобных модификаций объясняется полиморфизмом или неодинаковой степенью упорядоченности кристаллов [Acta Chem. Scand., 19, 770 (1965)].

комплексные ионы, как $Ni(NH_3)_4^{2+}$, длительное время рассматривались, как построенные по типу тетраэдра. Однако на стр. 235 уже указывалось, что в свете рентгенографических данных М. А. Порай-Кошица и его сотрудников соединения состава $Ni(NH_3)_4Cl_2$ оказались построенными по схеме октаэдра, причем иону Ni^{2+} соответствует к. ч. 6. После работ Порай-Кошица в течение некоторого времени реальное существование тетраэдрически конфигурированных производных Ni^{2+} было поставлено под сомнение.

Однако английским исследователям удалось определенно подтвердить существование тетраэдрически построенных комплексов, относящихся к типам $[NiL_2X_2]$ и $[NiLX_3]^-$. Для первого из указанных типов Венанци [72], а также Коттон [73] и его сотрудники (1960 и 1961 гг.) синтезировали три ряда производных, а именно: (1) соединения, в которых L — трифенилфосфин, а X — Cl, Br, I; (2) соединения, в которых L — окись трифенилфосфина, а X — Cl, Br и I и, наконец, (3) соединения, в которых L — трифениларсин, а X — Cl и Br. Кроме того, Найхольм и Джилл [74] смогли показать, что ионы $[NiX_4]^{2-}$ (где X—галоген) тоже могут быть построены по схеме тетраэдра в кристаллическом состоянии, если они связаны с катионами большого размера, и в растворах, если в качестве растворителей фигурируют вещества с малой диэлектрической проницаемостью и небольшой тенденцией к комплексообразованию с ионом никеля. Доказательства тетраэдрического строения упомянутых комплексов никеля были получены путем спектроскопических и рентгенографических исследований. Таким образом, мы уже знаем, что как величина координационного числа, проявляемого «ионом» двухвалентного никеля, так и характер пространственного расположения лигандов сильно зависят от природы этих последних, а также от условий образования комплекса.

Уже давно были указания на то, что некоторые производные никеля, например $[Ni(Phenen)_2](ClO_4)_2$, могут существовать в двух модификациях, из которых одна диамагнитна и окрашена в желтый цвет, а вторая парамагнитна и окрашена в синий цвет. Можно было полагать, что мы здесь имеем дело с изомерами, из которых один характеризуется плоскостной, а другой — тетраэдрической или октаэдрической (к. ч. 6) конфигурацией (Лифшиц [75]).

Совсем недавно (1962 г.) Хайтер и Хумиц [76] синтезировали соединения бромида никеля $NiBr_2$ с двумя молекулами дифенилэтилфосфина и смогли показать, что соль $NiBr_2(Ph_2EP)_2$ существует в темно-зеленой, парамагнитной и темно-коричневой диамагнитной формах, обладающих практически одинаковыми молекулярными весами в бензоле. Зеленая модификация данного состава впервые была описана Чаттом и Шоу [77]. При растворении зеленой модификации в сероуглероде получается раствор темно-красной окраски, из которого при охлаждении до —78° С постепенно осаждаются кристаллы темно-коричневой модификации. При стоянии при

обыкновенной температуре, а более быстро при нагревании, коричневая модификация превращается в парамагнитную зеленую.

Авторы полагают, что это первый пример изомерии, состоящей в том, что одно и то же производное никеля может существовать в двух формах, из которых одна построена по типу плоскости, а вторая — по типу тетраэдра. В растворах обе формы, вообще говоря, находятся в равновесии, причем положение равновесия сильно зависит от условий опыта. Для окончательного выяснения ряда вопросов стереохимии никеля требуются еще дальнейшие работы.

Из соединений двухвалентного кобальта известно пять пар соединений диацидодиаминового типа, существующих в двух модификациях, различающихся по окраске и другим физическим свойствам. Бильц и Феткенгейер [78], получившие изомерные соединения состава $CoX_2 \cdot 2NH_3$ (где X — Cl или Br), руководствуясь аналогией с соединениями Pt(II), полагали, что эти соединения стоят друг к другу в отношении геометрической изомерии.

Рентгеноструктурные исследования [79] кристаллов солей CoA_2X_2, выполненные независимо друг от друга М. А. Порай-Кошицем и Дуницем, показали, что изомерия, характерная для соединений CoA_2X_2, является координационной. α-Формы характеризуются октаэдрической координацией Co(II) и соединением атомов Co(II) друг с другом через кислотные остатки (цепочечные структуры). Второй изомер (β-форма) имеет тетраэдрическое строение комплекса. Окончательное доказательство было получено при структурном исследовании α- и β-$CoPy_2Cl_2$.

Поуэлл и Уэльс [80] на основании рентгенографического анализа приписывают иону $[CoCl_4]^{2-}$ тетраэдрическое строение. Вообще, сколько можно судить по данным на 1962 г., для атома Co(II) наиболее характерными являются октаэдрическая (к. ч. 6) и тетраэдрическая координация. Плоскопостроенные производные Co(II) пока не были обнаружены.

В области производных Cu(II) имелись данные, указывавшие, что некоторые комплексы построены по типу плоскости. Кокс и его сотрудники установили с помощью рентгенографического анализа плоскостную структуру соединения $[CuPy_2Cl_2]$ и пиколината меди.

Аргументом в пользу возможности плоскостной структуры некоторых медных комплексов является также факт существования в двух модификациях соединения $[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$.

Явление это было впервые отмечено Маутнером и Суида и подробнее изучено [81] А. А. Гринбергом и З. Е. Гольбрайхом *. Точно

* Для гликоколята меди, кроме того, мыслима еще изомерия, обусловленная тем, что наряду с соединениями с замкнутым циклом могут быть разомкнутые формы типа

$$Cu^{2+}\begin{matrix}NH_2CH_2COO^- \\ NH_2CH_2COO^-\end{matrix}$$

так же должен быть упомянут описанный Н. А. Шлезингером [82] факт существования в двух изомерных модификациях медных солей некоторых *бис*-иминокислот.

Многочисленные исследования последних лет показали, что для двухвалентной меди характерными являются плоскостная конфигурация, а также расположение неправильного октаэдра. Пока еще неясно, нет ли среди производных Cu(II) комплексов, построенных по схеме тетраэдра.

Наличие у ряда комплексов Cu(II) плоскостной конфигурации побудило Яна Гажо [83] попытаться синтезировать геометрические изомеры состава $[CuA_2X_2]$, используя закономерности образования *цис*- и *транс*-платодиаминов.

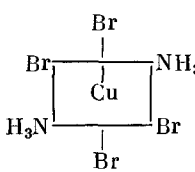
Действительно, Гажо удалось получить различающиеся по свойствам препараты состава $[Cu(NH_3)_2X_2]$ (где $X—Cl^-$ или Br^-), используя способы синтеза, выражаемые уравнениями:

$$[CuX_4]^{2-} + 2NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2X_2] + 2X^-$$

(ацетонная среда) и

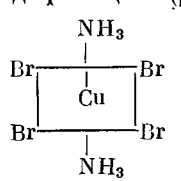
$$[Cu(NH_3)_6]X_2 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2X_2] + 4NH_3$$

Можно было думать, что первый путь по аналогии с производными Pt(II) приведет к получению *цис*-изомера $[Cu(NH_3)_2X_2]$, а второй путь — к получению *транс*-изомера. Однако рентгеноструктурный анализ, выполненный Ф. Ганицем, показал, что различия между упомянутыми формами $Cu(NH_3)_2X_2$ не связаны с существованием *цис*- и *транс*-изомеров. В кристаллическом состоянии обе формы построены по схеме искаженного октаэдра, причем модификация, полученная по схеме синтеза *цис*-изомеров Pt(II) и Pd(II) (α), имеет структуру



(вытянутый октаэдр; расстояния Cu—Br на вертикальной координате больше, чем на диагонали квадрата)

а вторая модификация (β) структуру



(сплющенный октаэдр, расстояние Cu—NH_3 меньше, чем Cu—Br; все расстояния Cu—Br одинаковы)

В обоих соединениях молекулы аммиака находятся в *транс*-положении друг к другу. При переходе к обычным химическим обозначениям, можно с известной степенью приближения говорить о том, что α-модификация построена из молекул $[Cu(NH_3)_2Br_2]$, а β-модификация из ионов $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ и ионов Br^-.

Глава VI

КООРДИНАЦИОННАЯ, ГИДРАТНАЯ И ПРОЧИЕ ВИДЫ ИЗОМЕРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

История химии учит нас, что открытие и изучение явлений изомерии всегда стимулировали развитие химических теорий. Расцвет органической химии, как известно, был обусловлен созданием структурной теории гениальным А. М. Бутлеровым и стереохимической теории, созданной еще Пастером, Вант-Гоффом, Лебелем и блестяще развитой трудами русских органиков Казанской, Московской и Ленинградской школ.

Как структурная, так и стереохимическая теория в своем развитии опирались на изучение изомерии. Познавательное значение явления изомерии полностью сохранилось и в настоящее время. По мере обогащения новыми методами исследования, в результате применения которых в область интересов химика входят такие частицы, как электроны, протоны, нейтроны, позитроны и т. п., у нас появляются и связанные со свойствами этих частиц новые виды изомерии. Достаточно вспомнить, что еще сравнительно недавно открытие изомерии орто- и параводорода послужило одним из наиболее блестящих доказательств правильности идей волновой механики. Отыскание теоретически предвидимых изомеров до сих пор является одним из крупнейших успехов, которые могут быть достигнуты органической и неорганической химией.

В области комплексных соединений учение об изомерии также играло и играет крупнейшую роль. Выше мы уже подробно ознакомились с геометрической и оптической изомерией. Рассмотрим вкратце остальные известные виды изомерии комплексов, а именно:

1) координационную изомерию,
2) координационную полимерию,
3) гидратную изомерию,
4) ионизационную метамерию,
5) солевую изомерию,
6) валентную изомерию *,
7) изомерию связей.

* Относительно так называемой «структурной» изомерии см. Вернер [1].

1. КООРДИНАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Координационная изомерия характерна для соединений, состоящих по крайней мере из двух комплексных ионов. Она обусловлена неодинаковым распределением заместителей в составе комплексных ионов, образующих в совокупности молекулу данного соединения. В качестве примера координационной изомерии можно привести соединения:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] \text{ и } [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6] \quad (1)$$

Различие этих соединений состоит в том, что в одном случае аммиак связан с кобальтом, а циан с хромом, а в другом — наоборот. Подобных случаев изомерии известно много. Строение изомеров устанавливается, с одной стороны, на основании способа получения, а с другой, — путем изучения реакций обменного разложения уже полученных соединений с различными реагентами. Так, только что приведенные изомеры получаются согласно уравнениям:

$$[Co(NH_3)_6]X_3 + R_3[Cr(CN)_6] \longrightarrow [Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] + 3RX$$

и

$$[Cr(NH_3)_6]X_3 + R_3[Co(CN)_6] \longrightarrow [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6] + 3RX$$

Поскольку же мы далее имеем возможность с помощью реакций двойного обмена вновь удостовериться в том, что первоначально введенные в реакцию ионы остаются без изменения, строение координационных изомеров может считаться твердо установленным. В качестве дальнейших примеров координационной изомерии можно указать на следующие пары соединений:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \text{ и } [Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \quad (2)$$

Так как ионы $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ могут существовать в виде рацематов и в виде оптических антиподов, то в данном случае координационная изомерия может быть осложнена оптической изомерией.

Это же замечание в еще большей мере относится к координационным изомерам, в которых и катион и анион способны подвергаться оптическому активированию, например

$$[CoEn_3][Cr(C_2O_4)_3] \text{ и } [CrEn_3][Co(C_2O_4)_3] \quad (3)$$

а также

$$[CoEn_2C_2O_4][CrEn(C_2O_4)_2] \text{ и } [CrEn_2C_2O_4][CoEn(C_2O_4)_2] \quad (4)$$

Соединения (3) и (4) координационно-изомерны между собой. Соединения

$$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4] \text{ и } [Cu(NH_3)_4][PtCl_4] \quad (5)$$

уже упоминались на стр. 43. Они показывают очень характерное различие в окраске. Различие в окраске часто наблюдается среди координационных изомеров и иногда может давать ценные

ориентировочные указания на их структуру. Все же никогда нельзя слишком полагаться на этот критерий, так как окраска комплексных солей в твердом состоянии не всегда аддитивно слагается из цветов ионов, образующих данную соль. Достаточно указать на аномальную зеленую окраску соли $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Эта соль образована бесцветным ионом $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и окрашенным в розовый цвет ионом $[PtCl_4]^{2-}$. Однако при их сочетании получается соль, окрашенная в зеленый цвет. Аномалия окраски, по-видимому, связана с взаимодействием электронных оболочек центральных атомов катиона и аниона (стр. 232). Так как этот случай не является единичным, то он и заставляет с некоторой осторожностью подходить к использованию окраски как критерия строения. Все же в сочетании с другими методами исследования, позволяющими более строго устанавливать строение, явления окраски могут в ряде случаев давать ценные указания на характер распределения отдельных координированных групп в молекуле комплексов:

$$[Pt(NH_3)_4][PdCl_4] \text{ и } [Pd(NH_3)_4][PtCl_4] \qquad (6)$$

Можно представить себе еще координационные изомеры данного состава, отличающиеся лишь менее симметричным распределением координированных групп в составе комплексных ионов, а именно:

$$[Pt(NH_3)_3Cl][PdNH_3Cl_3] \text{ и } [Pd(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$$

Первое соединение может быть синтезировано из $[Pt(NH_3)_3Cl]X$ и $R[PdNH_3Cl_3]$ (оба соединения известны), второе пока еще не может быть получено, так как хлоротриаммины двухвалентного палладия еще не удалось изолировать.

Для наличия координационной изомерии отнюдь не является обязательным, чтобы центральные атомы комплексных ионов были различны. Они могут быть и одинаковыми. Кроме того, необязательно, чтобы в состав комплексного соединения входили только два комплексных иона.

В соответствии со сказанным к числу координационных изомеров относятся

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \text{ и } [Pt(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3] \qquad (7)$$

$$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6] \text{ и } [Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4] \qquad (8)$$

а также

$$[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2 \text{ и } [Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4] \qquad (9)$$

$$[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3 \text{ и } [Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_3[Co(NO_2)_6] \qquad (10)$$

Соединения (7) координационно-изомерны между собой так же, как и соединения (9). Однако соединения (7) и (9) стоят друг к другу в отношении координационной полимерии (см. ниже). То же самое может быть повторено и в отношении соединений (8) и (10).

Особым случаем координационной изомерии является такой, когда центральные атомы положительного и отрицательного комплексного иона одинаковы, но обладают различной валентностью. Примером подобных изомерных комплексов могут служить

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4] \text{ и } [Pt(NH_3)_4][PtCl_6] \qquad (11)$$

$$[PtPy_4Cl_2][PtCl_4] \text{ и } [PtPy_4][PtCl_6] \qquad (12)$$

а также

$$[Pt(NH_3)_4(OH)_2][PtCl_4] \text{ и } [Pt(NH_3)_4][PtCl_4(OH)_2] \qquad (13)$$

Этот случай изомерии, вообще говоря, может быть отнесен и к группе явлений, объединяемых под названием *ионизационной метамерии* (см. ниже).

Известны также случаи координационной изомерии среди многоядерных соединений.

Координационная изомерия наблюдается не только на типичных *комплексных*, но и на так называемых *простых* соединениях. На самом деле, эти простые соединения, так же как и обычные аммонийные соли, бесспорно должны быть отнесены к комплексам в более широком понимании этого слова.

Приведем некоторые интересные случаи изомерии, наблюденные Сабанеевым, а именно:

$[NH_3OH][H_2PO_2]$	и	$[NH_4][H_2PO_3]$
гипофосфит гидроксиламиния		дигидрофосфит аммония
$[NH_3OH]_2S_2O_6$	и	$(NH_4)_2S_2O_8$
дитионат гидроксиламиния		персульфат аммония
$[NH_3OH][SO_3NH_2]$	и	$[N_2H_6]SO_4$
амидосульфонат гидроксиламиния		сульфат гидразиния

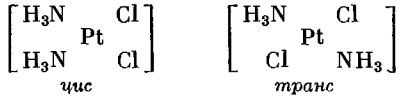
Все перечисленные соединения координационно изомерны между собой. Число подобных примеров могло бы быть сильно увеличено уже на основании имеющегося экспериментального материала. Нет никакого сомнения, что дальнейшие исследования дадут еще много примеров изомерии *простых* неорганических соединений.

2. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЯ

Координационные полимеры различаются между собой уже не только по характеру распределения компонентов в составе комплексных ионов, но и по величине молекулярного веса. Явления координационной изомерии и координационной полимерии очень тесно связаны друг с другом.

Мы уже указывали на то, что соединения $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ стоят друг к другу в отношении координационной полимерии. Сейчас рассмотрим этот вопрос несколько шире на примере соединений эмпирического состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$ и $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. Нам уже известно, что соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

существует в двух геометрически изомерных мономерных модификациях строения:



цис *транс*

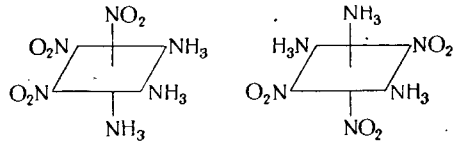
Мы уже встречались с соединениями того же эмпирического состава, но обладающими координационным строением:

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$

а также $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$

Первые два соединения являются координационными димерами соединений $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а вторые два — координационными тримерами того же состава.

Таким образом за счет геометрической изомерии, координационной изомерии и координационной полимерии соединение состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$ может существовать в виде шести резко различающихся по свойствам модификаций. Может быть и большее разнообразие форм за счет явления координационной полимерии. Так, соединению $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ должны, во-первых, отвечать две мономерные формы, строение которых изображается координационными формулами:



Пока, правда, известна только одна модификация мономера $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Вторую еще надо синтезировать. Во-вторых, известен ряд соединений того же эмпирического состава, но обладающих двойным молекулярным весом. В частности, получены соли $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$, а также $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

При этом соединение $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ получено в двух изомерных формах за счет геометрической изомерии катиона (кроцео- и флавосоли). Так как геометрическая изомерия должна быть свойственна и данному аниону, то можно предвидеть предстоящее в дальнейшем открытие еще двух изомеров соединения $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.

Тример эмпирического состава $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ мы имеем на примере соединения $[Co(NH_3)_5NO_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$. Эта соль пока известна только в одной форме. Если бы удалось найти изомерию солей $Me[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, то и в данном случае имелись бы дополнительные изомерные формы.

Тетрамеров состава $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ известно пока три:

а) $[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$; б) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_3[Co(NO_2)_6]$;
цис

в) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_3[Co(NO_2)_6]$
транс

причем опять-таки для соединения а) теория позволяет предвидеть увеличение числа изомеров за счет геометрической изомерии аниона $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$. Наконец, получен пентамер данного состава, обладающий координационной структурой $[Co(NH_3)_5NO_2]_3[Co(NO_2)_6]_2$.

Всего соединений состава $Co(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$ получено девять, не считая соединений, дополнительно предвидимых теорией, и которые в дальнейшем, несомненно, будут синтезированы.

Основным путем для синтеза координационных полимеров является использование реакций двойного обмена между солями, содержащими те ионы, которые нам желательно скомбинировать. Точно так же реакции двойного обмена позволяют убедиться в правильности принятого координационного строения. Приведем пример для разъяснения сказанного.

При действии $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ на соль $(NH_4)_2[PtCl_4(OH)_2]$ Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин[2] получили соль розового цвета, которой они приписали строение $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4(OH)_2]$.

А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов[3] путем взаимодействия солей $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]X_2$ и $K_2[PtCl_4]$ приготовили изомерную соль предположительного строения $[Pt(NH_3)_4(OH)_2][PtCl_4]$. Строение обеих солей было установлено с помощью реакции с нитратом серебра. Первая соль при этом дает труднорастворимую серебряную соль $Ag_2[PtCl_4(OH)_2]$, а вторая — соль $Ag_2[PtCl_4]$.

А. А. Гринбергом и его сотрудниками для обоснования формул координационных полимеров платины были применены и физико-химические методы. Факт, что соединения типа соли Магнуса действительно являются координационными димерами солей $[PtA_2X_2]$, был доказан прямыми измерениями молекулярных весов в фенольном растворе. В частности, это было сделано для солей состава $[PtPy_4][Pt(SCN)_4]$ и $[PtPy_4][PdCl_4]$.

Отсутствие до самого последнего времени подобных очень важных физико-химических доказательств правильности координационных формул объясняется, как и в случае геометрических изомеров платосолей, трудной растворимостью большинства координационных полимеров в обычных растворителях. Соли $[PtPy_4][Pt(SCN)_4]$ и $[PtPy_4][PdCl_4]$ обнаруживают в фенольном растворе некоторую тенденцию к ассоциации. Более резко выраженная ассоциация β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в среде жидкого аммиака, как уже известно, привела Рейлена[4] к ошибочным заключениям, которых можно было вполне избежать, если бы было принято во внимание, что ассоциация солей в неводных растворах представляет собой довольно распространенное явление.

Кроме того, А. А. Гринбергом с сотрудниками разработаны принципиально новые методы доказательства строения координационных полимеров состава $[PtA_2X_2]$, о которых речь будет в главе IX.

В качестве интересного примера координационной полимерии можно привести также соединения $[CrF_3(H_2O)_3]$ и $[Cr(H_2O)_6][CrF_6]$.

3. ГИДРАТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Гидратная изомерия заключается в том, что соединения одного и того же состава различаются по функции воды, входящей в состав соединения. Классическим примером изомерии этого рода является изомерия гексагидрата хлорида хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Это соединение известно в трех модификациях. Одна из этих модификаций окрашена в серо-синий цвет. При растворении в воде она дает фиолетовую окраску.

По данным Вернера, это соединение — гексаквохромихлорид $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. В водном растворе оно распадается на ионы согласно уравнению:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftarrows [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

Молекулярная электропроводность этой соли вполне характерна для соединений, распадающихся на четыре иона (стр. 30). Она очень мало отличается от электропроводности гексамминхромихлорида $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Хлор соли $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ на холоду количественно осаждается нитратом серебра.

Две другие модификации $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ отличаются от только что описанной соли прежде всего уже тем, что при растворении они дают растворы зеленого цвета. Свойства этих двух растворов неодинаковы. Гидрат, изученный Вернером и Губсером [5], характеризуется тем, что в подкисленном сильной кислотой растворе нитрата серебра на холоду сначала осаждается только $^1/_3$ хлора, содержащегося в соединении. Вторая модификация гидрата, изученная Н. Бьеррумом [6], показывает в тех же условиях осаждаемость $^2/_3$ хлора, входящего в состав соли.

В соответствии с этими данными (а также и некоторыми другими) гидрату Бьеррума приписывается координационная формула $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, а гидрату Вернера и Губсера — $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Вопрос о функции избыточных молекул воды еще не является окончательно разрешенным. Основываясь на том, что из кристаллогидрата $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ можно реакциями обменного разложения получить ряд производных с другими анионами, также содержащими две избыточные молекулы воды, Вернер считает возможным допустить, что эти молекулы воды связаны с катионом и, в частности, гидратируют неионогенно связанные ионы хлора в соответствии с формулами:

$[Cr(H_2O)_4(Cl \cdot H_2O)_2]Cl$ (гидрат Вернера и Губсера) и $[Cr(H_2O)_5(Cl \cdot H_2O)]Cl_2$ (гидрат Бьеррума)

Такое допущение принципиально возможно, но требует дальнейших доказательств. По своей функции избыточная вода резко отличается от воды, координированной около центрального иона. Напомним, что удаление молекулы координированной воды из комплекса влечет за собой коренное изменение свойств кислотного остатка, переходящего при этом из внешней сферы во внутреннюю. Между тем потеря соединениями типа $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ или $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ избыточных молекул воды не отражается на функции кислотных остатков внешней сферы. Примеры гидратной изомерии комплексных соединений можно найти в соответствующей литературе (Вернер [1]).

В этой книге ограничимся лишь указанием на своеобразную гидратную изомерию солей $MgHPO_4 \cdot H_2O$ и $Mg_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Далее, укажем на то, что подобного рода изомерия, сводящаяся к различию функции нейтральной молекулы, входящей в состав соединения, может иметь место не только для частного случая воды.

И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн [7] обнаружили очень интересную изомерию, в которой роль избыточных молекул воды играют молекулы пиридина. При действии пиридина в жестких условиях (длительное нагревание) на соединение $[PtEnCl_4]$ можно внедрить пиридин внутрь комплекса, причем получается продукт состава $[PtEnPy_2Cl_2]Cl_2$. То, что это соединение может существовать в виде нескольких форм, нас сейчас интересовать не будет. Однако оказывается, что соединение $[PtEnCl_4]$ может быть растворено в пиридине и выделено из раствора в виде продукта состава $[PtEnCl_4]2Py$. Пиридин связан в этом соединении наподобие кристаллизационной воды. Он отрывается с очень большой легкостью. Часть пиридина удаляется уже при промывании соединения. Весь пиридин, содержащийся в соединении, может быть оттитрован кислотами в присутствии соответствующих индикаторов. По всем свойствам соединение $[PtEnCl_4]2Py$ резко отличается от изомерных ему соединений состава $[PtEnPy_2Cl_2]Cl_2$. Эта изомерия вполне аналогична описанной выше гидратной изомерии.

Можно предполагать, что функция избыточного пиридина в этом соединении сводится к взаимодействию с внутрисферным этилендиамином, водород аминогрупп которого должен в данном случае (поле Pt^{4+}) обнаруживать слабокислотные свойства (глава IX, раздел 1).

4. ИОНИЗАЦИОННАЯ МЕТАМЕРИЯ

Ионизационная метамерия характеризуется тем, что соединения, обладающие одинаковым составом, в водном растворе различным образом диссоциируют на ионы. Так, могут быть синтезированы соединения $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

Первое диссоциирует в водном растворе согласно уравнению

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2Br^-$$

а второе —

$$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2 \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+} + 2Cl^-$$

В первом случае неионогенно связанным является хлор, а во втором — бром. Другим примером этого рода изомерии может служить соединение состава $Co(NH_3)_5 \cdot Br \cdot SO_4$. Это соединение известно в двух модификациях. Одна из них окрашена в красно-фиолетовый цвет, а вторая — в красный.

В свежеприготовленном растворе красно-фиолетовой модификации получается положительная реакция на ион SO_4^{2-} и нет положительной реакции на ион брома. В растворе второй модификации, наоборот, можно доказать присутствие ионов брома, а реакция на SO_4^{2-} оказывается отрицательной. Эти данные в совокупности с результатами ряда реакций двойного обмена, в которых принимают участие интересующие нас соли, приводят к выводу, что соль красно-фиолетового цвета в растворе диссоциирует согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$$

а соль красного цвета —

$$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \rightleftarrows [Co(NH_3)_5SO_4]^{+} + Br^{-}$$

Соответствующие координационные формулы подтверждаются также данными измерения молекулярной электропроводности.

Не останавливаясь на дальнейших примерах ионизационной метамерии, мы ограничимся ссылкой на книгу Вернера. [1]

Следует иметь в виду, что не все формально мыслимые примеры ионизационной метамерии действительно могут быть осуществлены на практике. Так, можно представить себе ионизационно-метамерные соли состава $[Pt(NH_3)_3NO_3]NO_2$ и $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_3$.

Однако, учитывая очень малую прочность внутрисферной связи иона NO_3^- и, наоборот, большую тенденцию группы NO_2^- к комплексообразованию с тяжелыми металлами, невозможно представить себе длительное существование первого соединения в растворе: оно неизбежно будет превращаться во второе за счет вступления NO_2^- во внутреннюю сферу комплекса.

5. СОЛЕВАЯ ИЗОМЕРИЯ

Неспособные к диссоциации производные ряда кислот, как известно, могут существовать в двух, а иногда даже и большем числе изомерных форм. Так, синильная кислота может дать два ряда изомерных эфиров (нитрилы и изонитрилы), от циановой кислоты производятся цианаты и изоцианаты, от роданистоводородной — тиоцианаты и изотиоцианаты, от азотистой — нитросоединения и нитритные эфиры и т. п. Современная органическая химия следующим

образом выражает строение некоторых относящихся сюда соединений.

Нитрилы: R—C≡N	Тиоцианаты: R—S—C≡N
Изонитрилы: R—N=C	Изотиоцианаты: R—N=C=S
Цианаты: R—O—C≡N	Нитросоединения: R—N(=O)=O
Изоцианаты: R—N=C=O	Нитритные эфиры: R—O—N=O

Для каждой из упомянутых кислот действительно установлено существование двух рядов эфиров, строение которых отвечает приведенным выше формулам.

Для способных к диссоциации солей соответствующих кислот эта изомерия не обнаружена. Мы пока не знаем изомерных форм цианида калия или нитрита натрия. Однако среди комплексных соединений с неионогенно связанными кислотными остатками подобную изомерию в нескольких случаях удалось констатировать. В частности, это удалось на примере соединений, содержащих комплексно связанную нитрогруппу. Впервые подобная изомерия была обнаружена Иергенсеном [8], получившим так называемые изоксантосоли состава $[Co(NH_3)_5(ONO)]X_2$.

В процессе синтеза ксантосолей путем действия нитритов на соли аквопентамминового ряда $[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$ были выделены промежуточные соли светло-коричневого цвета, изомерные с ксантосолями и отличавшиеся от последних своей окраской и отношением к разбавленным минеральным кислотам.

В то время как ксантосоли разбавленными минеральными кислотами не разлагаются, изоксантосоли сразу же разрушаются с выделением азотистой кислоты. Подобная неустойчивость изоксантосолей, а также их окраска и заставляют думать, что им должно быть приписано строение $[Co(NH_3)_5(ONO)]X_2$, в то время как строение изомерных ксантосолей выражается формулой $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$.

Использование окраски ксанто- и изоксантосолей для решения вопроса об их структуре основано на следующих данных.

Сопоставление большого опытного материала по химии комплексов кобальта привело к выводу, что окраска комплексов, главным образом, определяется характером связи между металлом и тем атомом координированной группы, который является источником побочной валентности. Так, гексаммины кобальта, в которых атом кобальта связан с атомами азота, входящими в молекулы аммиака, характеризуются желтой окраской (лутеосоли). Если заменять в составе комплексного иона молекулы аммиака другими координированными группами, связывающимися с атомом кобальта также при посредстве атомов азота, то окраска меняется незначительно (поскольку речь идет об окраске в видимой части спектра). Поэтому замена аммиака лутеосолей этилендиамином, этиламином, грушой NO_2^- сравнительно мало отражается на окраске: все эти продукты окрашены в желтый цвет. Даже полная замена всех шести молекул

аммиака группами NO_2^-, приводящая к соли $Me_3[Co(NO_2)_6]$, относительно слабо отражается на окраске в видимой части спектра.

Если же мы будем заменять аммиак в $[Co(NH_3)_6]X_3$ какими-либо компонентами, связанными с центральным атомом не при посредстве атомов азота, то это, как правило, сильно отражается на окраске.

Достаточно вспомнить пурпуреo- и розеосоли. Именно, окраска розеосоли и играет некоторую роль в разъяснении структуры изоксантосолей.

Как уже было указано, комплексы, в которых атом кобальта связан только с атомами азота, окрашены в желтый цвет, связь же кобальт — кислород сообщает соединениям красный оттенок. Этот оттенок характерен для всех соединений, бесспорно содержащих координированные группы, связанные при посредстве кислорода (например, для розеосолей $[Co(NH_3)_5OH_2]X_3$, для $[Co(NH_3)_5O_3N]X_2$, $[Co(NH_3)_5O_4S]X$ и т. п.). Этот же оттенок характерен и для изоксантосолей.

Пирсон, Генри, Бергман и Басоло [9] показали, что образование нитритосолей кобальта из аквосолей в слабокислом растворе протекает в соответствии с уравнением:

$$V = K[Co(NH_3)_5OH^{2+}][HNO_2]^2$$

где V — скорость реакции.

Эти данные были интерпретированы таким образом, что N_2O_3 ($\overset{+}{N}O\overset{-}{N}O_2$) взаимодействует с координированной группой OH с образованием Co—ONO и HNO_2 согласно схеме:

$$Co - OH + NONO_2 \longrightarrow Co - ONO + HNO_2$$

Подобный механизм предполагает, что образование координативно связанной нитритогруппы не сопряжено с разрывом связи кобальт — кислород. Этот вывод был далее экспериментально подтвержден Мурманном и Таубе [10] с помощью кислорода ^{18}O.

Было также показано, что превращение изоксантосоли в ксантосоль происходит путем нитрамолекулярной перегруппировки.

Одно время Вернер полагал, что ему удалось обнаружить солевую изомерию также для комплексов, содержащих координированную роданогруппу. Однако позднейшие исследования не подтвердили этого предположения. Таким образом, нитро-нитрито-изомерия является пока единственным известным примером солевой изомерии комплексов *.

Рентгеноструктурными исследованиями Г. С. Жданова и его сотрудников было показано, что в изученных пока роданокомплексах кобальта роданогруппа связана с металлом при посредстве азота. В случае же роданидов платины — связь осуществляется через серу, как это вытекало и из химических данных.

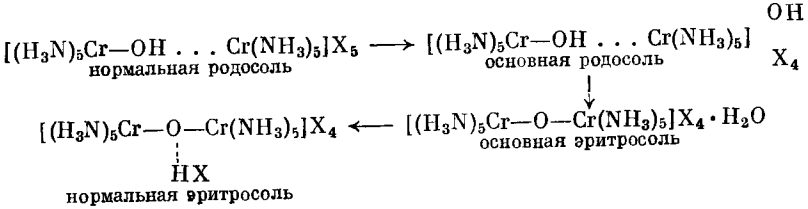
* См. также Basolo, Burmeister and Poe, J, Am. Chem., Soc., 85, 1701 (1963).

6. ВАЛЕНТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Вернер допускал еще один своеобразный вид изомерии, которую он называл *валентной*. Валентная изомерия с его точки зрения обусловлена тем, что одинаковые радикалы в изомерных соединениях связаны различными валентностями. В одном соединении определенные радикалы связаны с каким-нибудь атомом силами побочной валентности, а в другом — силами главной валентности. В качестве примера этого рода изомерии приводились родо- и эритросоли хрома. Как родо-, так и эритросоли представляют собой многоядерные комплексы. Родохлорид эмпирического состава $Cr_2(NH_3)_{10}(OH)Cl_5$ получается при окислении аммиачного раствора $CrCl_2$, к которому добавлено значительное количество NH_4Cl. Родохлорид представляет собой светло-красное кристаллическое вещество. При действии щелочи или водного аммиака родохлорид переходит в раствор, приобретающий индигово-синюю окраску. Из этого раствора можно выделить индигово-синие кристаллы так называемого основного родохлорида эмпирического состава $Cr_2(NH_3)_{10}(OH)_2Cl_4$. Растворы нормальных родосолей показывают нейтральную реакцию, в то время как растворы основных родосолей, окрашенные в синий цвет, дают резко щелочную реакцию. Растворы основных родосолей, окрашенные в синий цвет, при стоянии приобретают карминово-красную окраску, и из них добавлением спирта можно выделить основные эритросоли, имеющие тот же эмпирический состав, что и основные родосоли. Добавлением концентрированных кислот к растворам основных эритросолей последние могут быть превращены в нормальные эритросоли, изомерные нормальным родосолям.

Как нормальные, так и основные эритросоли характеризуются красной окраской. Нормальные эритросоли показывают в водном растворе сильно кислую реакцию, между тем как основные эритросоли практически нейтральны.

При нагревании до 100° С нормальные эритросоли легко превращаются в нормальные родосоли. Строение этих соединений и их взаимные переходы изображались Вернером с помощью следующей схемы:



Допущение подобной изомерии, вообще говоря, не является совместимым с принимавшимся самим Вернером отсутствием функционального различия между группами, связанными главной и побочной валентностью. Если такого различия действительно нет, то

формулы нормальной эритросоли и родосоли становятся идентичными. В связи с этим Иенсен [11] отверг предложенные Вернером формулы для эритро- и родосолей и предложил следующие формулы:

$[(H_3N)_5Cr \cdot OH \cdot Cr(NH_3)_5]X_5$; нормальная родосоль $[(H_3N)_5Cr—O—Cr(NH_3)_5]X_4 \cdot H_2O$; основная родосоль

$$\left[(H_3N)_5Cr \cdot NH_2 \cdot Cr \begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)\end{matrix}\right]X_5;$$ нормальная эритросоль

$$\left[(H_3N)_5Cr \cdot NH_2 \cdot Cr \begin{matrix}(NH_3)_4\\OH\end{matrix}\right]X_4$$ основная эритросоль

По Иенсену эти формулы удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Самое понятие *валентной* изомерии, согласно мнению Иенсена, подлежит упразднению. Со справедливостью этого мнения, по-видимому, нельзя не согласиться. Однако вопрос о структуре родо- и эритросолей, по мнению автора, требует дальнейших исследований.

По данным Вильмарта, Граффа и Густина [12] родо- и эритро-ионы вообще не являются изомерными, так как эритро-ионы содержат не 10, а 9 атомов азота на два атома хрома.

7. ИЗОМЕРИЯ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Л. Кольдиц [13] описал ряд комплексов, способных к существованию как в гомео-, так и в гетерополярной форме. Соответствующие соединения прежде всего встречаются среди производных пятивалентных центральных атомов и, в частности, фосфора, мышьяка и сурьмы. Гомеополярная форма в ряде случаев, по-видимому, характеризуется к. ч. 5, а гетерополярная к. ч. 4 в катионе и к. ч. 6 в анионе.

В качестве примеров можно привести:

$$As(RO)_3(OH)F \text{ и } [As(RO)_3OH][As(RO)_3OHF_2]$$

или

$$PCl_4F \text{ (жидкость) и } [PCl_4]F \text{ (твердая соль)}$$

Подобной изомерии можно ждать и для PCl_5, а именно PCl_5 (гомеополярная форма) и $[PCl_4][PCl_6]$ (гетерополярная форма).

Можно видеть, что изомерия связей Кольдица формально близка к координационной изомерии и координационной полимерии. Строение комплексов изучалось с помощью методов электропроводности, переноса, определения молекулярных весов и инфракрасной спектроскопии.

Глава VII

О ПРИРОДЕ СИЛ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени возникновения координационной теории (1893 г.) не существовало еще достаточно определенных представлений о природе сил химического взаимодействия, и этим объясняется то, что предложенные Вернером понятия «главной» и «побочной» валентности носили первоначально формальный характер *. Лишь 20 лет спустя, на основе ряда чрезвычайно важных экспериментальных и теоретических работ, были намечены отчетливые контуры учения о строении атома и о химической связи.

Эти вновь созданные представления довольно быстро были использованы для освещения вопроса о природе сил комплексообразования.

В 1916 г. почти одновременно были предложены два подхода к объяснению химического взаимодействия. Один из них состоял в том, что химическое взаимодействие трактовалось как процесс образования и последующего электростатического взаимодействия ионов (Коссель). Другой сводился к тому, что взаимодействующие атомы сочетаются друг с другом посредством обобществленной электронной пары (Льюис).

Первый подход превратился в учение о ионной (гетерополярной или электровалентной) связи, а второй — в учение об атомной (гомеополярной или ковалентной) связи.

По существу учение о ионной связи представляло собой возрождение на новой основе дуалистических представлений Берцелиуса, а учение о ковалентной связи — унитарных представлений Лорана — Жерара (см. «Основы химии» Д. И. Менделеева).

Применительно к явлению комплексообразования каждый из этих подходов, которые первоначально были конкурирующими,

* Все же очень интересно, что в первой статье, посвященной координационной теории, Вернер счел возможным сравнить взаимодействие центрального атома с координированными молекулами типа воды с взаимодействием положительно заряженного шарика с нейтральной обкладкой, в которой индуцируются заряды.

должен был объяснить как само явление, так и характеризующие его числовые и геометрические закономерности (значения координационных чисел и их пространственную интерпретацию). И тот и другой подход дают возможность это сделать. Прежде всего, остановимся в нескольких словах на интерпретации «главной» и «побочной» валентности.

С точки зрения учения о ионной связи «главная» валентность измеряется числом электронов, потерянных или воспринятых соответствующим нейтральным атомом в процессе образования иона. Образовавшиеся ионы, в свою очередь, являются очагами дальнейшего проявления химического сродства за счет наличия у них силового поля. С рассматриваемой точки зрения «побочная» валентность и является результатом проявления действия ионных полей. Из дальнейшего будет видно, что «ионный» подход не только делает физически понятным и теоретически обязательным само явление комплексообразования, но и удовлетворительно объясняет ряд характеризующих его числовых закономерностей. Вместе с тем будут освещены также недостатки «ионного» подхода и условия его применимости.

С точки зрения учения о ковалентной связи «главная» валентность измеряется числом электронов, затраченных данным атомом на образование связующих электронных пар. «Побочная» же валентность сводится к заполнению энергетически подходящих «вакантных» электронных ячеек атома (или иона) комплексообразователя уже готовыми электронными парами, находящимися в распоряжении присоединяемых нейтральных или заряженных лигандов, причем этот процесс сопровождается выигрышем энергии.

Ионная связь с самого начала была доступна математической трактовке, и этим объясняется тот факт, что в течение многих лет соответствующими представлениями преимущественно пользовались для освещения проблемы комплексообразования. Что касается ковалентной связи, то первоначально ее физическая сущность оставалась малопонятной. Применение соответствующих представлений к интересующим нас вопросам имело формальный характер и основывалось на допущении особой устойчивости конфигураций с числом электронов, отвечающим атомам инертных газов (теория Сиджвика).

Лишь в 30-х годах XX в. было установлено, что частицы (и прежде всего электроны) обладают двойственной природой, совмещая в своем поведении свойства дискретных частиц и волн. Оказалось возможным и математически удобным описывать взаимодействие электронов с волновой точки зрения и придти, таким образом, к созданию новой науки — волновой механики, которая дала возможность не только теоретически объяснить ковалентную связь, но и приближенно охарактеризовать арифметические и геометрические особенности ее проявления.

На этом этапе развития использование учения о ковалентной связи для объяснения вопросов комплексообразования стало успешно конкурировать с использованием «ионного» подхода. Для уяснения действительного положения вещей важно понять, что чисто ионная и чисто ковалентная связь являются идеальными, предельными случаями. Каждая реальная химическая связь, как правило, содержит элементы и ионной и ковалентной связи. В одних случаях преобладает ионный тип, в других, наоборот, ковалентный.

Высказанное положение до известной степени может стать понятным, если исходить из положения связующей пары (или пар) электронов по отношению к ядрам атомов.

В молекулах, построенных из одинаковых атомов, в большинстве случаев центр тяжести связующей пары размещается между ядрами. Получается неполярная молекула.

При заметном различии свойств атомов, образующих молекулу, положение связующей пары относительно ядер становится несимметричным вследствие смещения центра тяжести связующей пары в сторону того или иного ядра. Получающаяся молекула уже полярна и один из ее атомов может рассматриваться как электроположительная часть соединения, другой — как электроотрицательная. Здесь наблюдается приближение к состоянию внутримолекулярной ионизации. Само собой разумеется, говоря о положении электронной пары, мы вовсе не имеем в виду фиксирование ее.

Иными словами, в общем случае каждая химическая связь, и в том числе координативная, характеризуется некоторой степенью полярности.

Если преобладает ионное взаимодействие, то целесообразно описывать связь с позиций электростатических и поляризационных представлений. Если же преобладает ковалентное взаимодействие, то целесообразно описывать связь с точки зрения учения о ковалентной связи.

Уже довольно давно было высказано, что при наложении ионного и ковалентного состояний может иметь место их «резонансное» взаимодействие, приводящее к стабилизации соответствующей системы. По мнению авторов такого представления, свободная энергия системы, стабилизованной резонансом, меньше свободной энергии каждой из резонирующих систем, взятой в отдельности. Эта идея «резонансной стабилизации» молекулярных систем никогда не была строго обоснованной в теоретическом отношении. Тем не менее ею стали довольно широко пользоваться для объяснения многих явлений в органической химии. При этом наряду с некоторыми успехами имели место ошибки, связанные с произволом при выборе так называемых «резонансных структур», при определении их «веса», а иногда авторы допускали даже приписывание гипотетическим структурам физической реальности.

Следует подчеркнуть, что теория резонанса не сыграла существенной роли для развития химии комплексных соединений.

Электроны, составляющие пару, находятся в состоянии непрерывного движения, и если тем не менее говорится о *положении* электронной пары относительно ядер, то разумеется некоторое среднее, статистически обоснованное состояние. Даже для случая совершенно одинаковых атомов можно себе представить такое положение, что электронная пара заметно сместится к одному из компонентов молекулы, и таким образом получится приближение к ионному типу связи. Однако вероятность такого положения очень мала. Поэтому на опыте мы и не встречаемся, например, с ионной формой водорода H^+H^-. У некоторых двухатомных молекул вероятность ионного состояния, будучи очень малой по абсолютной величине, все же больше. Возможно, что именно этим объясняются такие явления, как гидролиз молекул галогенов, протекающий таким образом, как будто бы один атом галогена имел избыток положительного, а другой — избыток отрицательного заряда.

Если же наблюдается взаимодействие типичных ионов (гетерополярная связь), то все же и здесь никогда не следует забывать, что ионы не являются твердыми несжимаемыми шариками. Они подвержены явлению поляризации, в них могут возникать под действием поля партнера индуцированные дипольные моменты, наконец, они, как и все материальные частички, в то же время являются источниками обменных или квантово-механических сил. Все это приводит к тому, что в выражении, определяющем силу взаимодействия любых двух частиц, должен быть как гетерополярный, так и гомеополярный член. В отдельных случаях, приближающихся к предельным, одним из них можно пренебречь, но в промежуточных случаях нужно считаться с наличием обоих.

В конце этой главы будет сделана попытка вкратце осветить современные (1962 г.) взгляды на природу сил комплексообразования.

2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Коссель подошел к объяснению явления комплексообразования, исходя из представления о гетерополярной структуре комплексов. Поскольку ионы обладают электрическим полем, они обязательно должны притягивать ионы противоположного знака и отталкивать ионы одноименно заряженные. Удалось показать, что при взаимодействии противоположно заряженных ионов наиболее устойчивые, т. е. обладающие минимумом потенциальной энергии системы, как правило, вовсе не соответствуют случаю присоединения к n-зарядному положительному иону n одновалентных анионов.

С точки зрения классического учения о валентности как раз можно было думать, что наиболее устойчивая система получится, если присоединить к n-валентному катиону n одновалентных анионов. Коссель показал, что это неверно, и тем самым дал явлению координации энергетическое обоснование. Рассмотрим вкратце принципы расчетов, приведших к только что указанному выводу.

В основе расчетов лежали следующие простейшие предпосылки: ионы считались равными по величине твердыми несжимаемыми шариками, взаимодействующими друг с другом по закону Кулона. При составлении баланса сил притяжения и отталкивания, действующих в пределах комплексного иона, учитывались, во-первых, сила притяжения каждого из электроотрицательных ионов к положительно заряженному центральному иону и, во-вторых, сила взаимного отталкивания электроотрицательных ионов. Нахождение величины этих сил предполагает знание зарядов соответствующих ионов и расстояния между ними. Возьмем для иллюстрации простейший комплексный ион типа $[MeX_2]^-$. Подобный ион, например, заключается в соединении $K[AgI_2]$.

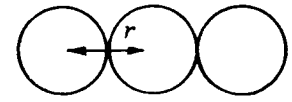


Рис. 30. Схема электростатического взаимодействия составных частей иона $[AgI_2]^-$.

Обозначая расстояние между центрами ионов иода и серебра через r (где $r = r_{Ag^+} + r_{I^-}$) и принимая, что взаимно отталкивающиеся ионы иода максимально удалены друг от друга (рис. 30), получим для силы притяжения каждого из ионов иода к иону серебра выражение $\frac{e^2}{r^2}$ (где e — заряд электрона), а для силы взаимного отталкивания ионов иода — выражение $\frac{e^2}{4r^2}$. Энергия системы будет составлять $-1{,}5\,\frac{e^2}{r}$.

Если же мы будем таким же образом рассматривать систему, состоящую из иона серебра и *одного* иона иода, то для энергии системы получается значение $-\frac{e^2}{r}$. Сопоставление этих двух значений энергии показывает с полной очевидностью, что система $[AgI_2]^-$ обладает меньшим количеством потенциальной энергии, нежели система AgI, и вследствие этого процесс образования комплекса из AgI и I^- является совершенно естественным следствием законов энергетики.

Таким образом, явление координации получило физическое объяснение. Однако подобные весьма элементарные электростатические расчеты могут не только физически обосновать само явление комплексообразования, но также дают возможность теоретически вывести целый ряд числовых закономерностей, характеризующих

явление координации. Подобные расчеты были впервые сделаны Косселем, а затем (главным образом, применительно к аммиакатам и гидратам) Магнусом.

В рассмотренном только что примере для иона типа $[MeX_2]^-$ сила отталкивания составляла 0,25 силы притяжения. Если вместо иона $[MeX_2]^-$ взять ион типа $[MeX_3]^{2-}$, то, принимая расположение отрицательных ионов по вершинам равностороннего треугольника, получим, что сила отталкивания уже будет составлять 0,58 силы притяжения. Магнус вычислил эти коэффициенты, выражающие соотношение между силами притяжения и отталкивания для ряда комплексных ионов, различающихся числом координированных анионов и их взаимным расположением. Эти величины обычно называют *коэффициентами экранирования*. Заряды как центрального иона, так и координированных, во всех случаях приняты равными единице. Результаты расчета сопоставлены в табл. 5.

Таблица 5

Коэффициенты экранирования

Число координированных ионов p	Геометрическое расположение	Коэффициент экранирования S_p
2	Прямая линия	0,25
3	Равносторонний треугольник	0,58
4	Тетраэдр	0,92
4	Квадрат	0,96
5	Равносторонний пятиугольник	1,38
6	Октаэдр	1,66
6	Равносторонний шестиугольник	1,83
7	Равносторонний семиугольник	2,30
8	Куб	2,47
8	Равносторонний восьмиугольник	2,80

Из табл. 5 видно, что при заряде центрального иона, равном единице, наиболее устойчивой должна быть система, состоящая из центрального иона и двух координированных одновалентных анионов, т. е. система, в которой одновалентному центральному иону соответствует к. ч. 2. Далее, по вероятности, идет к. ч. 3. Более высокие координационные числа здесь уже мало вероятны, ибо силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения. Если тем не менее в отдельных случаях такие ионы существуют и обладают заметной устойчивостью, то можно сделать вывод, что в их образовании помимо кулоновских сил принимают участие иные силы, не учитываемые в расчетах приведенного типа.

Этот же расчет показывает, что мы можем сравнивать устойчивость систем, различающихся пространственным расположением координированных групп при данном центральном ионе, т. е. имеем путь для оценки предпочтительности той или иной пространственной конфигурации.

Хотя для случая одновалентного центрального иона к. ч. 4 вообще является маловероятным (исходя из указанных выше основных предпосылок расчета), все же можно видеть, что тетраэдрическое расположение координированных компонентов ($S_p = 0{,}92$) оказывается энергетически более выгодным, чем расположение плоского квадрата ($S_p = 0{,}96$).

В только что приведенном примере мы ограничились расчетом сил притяжения и отталкивания, приходящихся на каждый отрицательный ион.

Если перейти от выражения для силы к выражению для энергии и при этом рассмотреть более общий случай, где валентность центрального иона может принимать различные значения, то оказывается возможным в общей форме установить зависимость между зарядом (валентностью) центрального иона и числом координированных анионов (координационным числом).

Обозначим заряд центрального иона через n, а число координированных одновалентных анионов через p. Выражение для абсолютного значения энергии образования комплексного иона U, т. е. энергии, выделяющейся при его построении из отдельных ионов, будет иметь вид:

$$U = p\,(n - S_p)\,\frac{e^2}{r}$$

здесь S_p имеет то же физическое значение, что и в табл. 5. Его численное значение зависит не только от числа координированных анионов, но и от их геометрического расположения. В приведенном расчете (стр. 268) принято, что при к. ч. 2 оба аниона расположены друг против друга, как, например, в примере с $[AgI_2]^-$, к. ч. 3 соответствует расположение равностороннего треугольника, к. ч. 4 — тетраэдра, к. ч. 5 — равностороннего пятиугольника, к. ч. 6 — октаэдра, к. ч. 7 — равностороннего семиугольника и к. ч. 8 — куба.

При постоянном r величины $m = p\,(n - S_p)$ будут пропорциональны энергии образования U. Сопоставляя эти величины для разных n и p, можно найти, что при постоянном заряде (иначе, постоянной валентности) центрального иона, по мере возрастания координационного числа, m сначала возрастает, проходит через максимум, а затем спадает вследствие преобладания сил отталкивания. Численные значения коэффициента $m = p\,(n - S_p)$ для разных значений n и p сопоставлены в табл. 6.

Таблица 6

Значения $m = p(n - S_p)$

n	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$	$p=5$	$p=6$	$p=7$	$p=8$
1	1,00	1,50	1,26	0,32	—	—	—	—
2	—	3,50	4,26	4,32	3,12	2,04	—	—
3	—	—	7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	4,24
4	—	—	—	12,32	13,12	14,04	11,90	12,24
5	—	—	—	—	18,12	20,04	18,90	20,24
6	—	—	—	—	—	26,04	25,90	28,24
7	—	—	—	—	—	—	32,90	36,24
8	—	—	—	—	—	—	—	44,24

Табл. 6 является, таким образом, дальнейшим подтверждением приведенного выше положения, что системы, получающиеся путем нейтрализации n-валентного катиона присоединением n одновалентных анионов, отнюдь не являются наиболее устойчивыми. Для одновалентных катионов, в полном согласии с данными табл. 5, наиболее вероятно к. ч. 2, хотя может быть также и к. ч. 3. К. ч. 4 уже маловероятно, поскольку речь идет о комплексах типа двойных солей и в предположении чисто кулоновского взаимодействия. Действительно, мы знаем для Ag(I), Cu(I), Au(I) и Tl(I) большое число соединений типа: $Me[AgX_2]$, $Me[CuX_2]$, $Me[AuX_2]$, $Me[TlX_2]$.

Отсутствие устойчивых в водном растворе соединений этого типа, в которых роль центрального иона принадлежала бы ионам щелочных металлов, станет нам понятным несколько позднее при рассмотрении роли ионных радиусов и структуры внешней электронной оболочки.

Для *двухвалентных* центральных ионов (например, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}) энергетически наиболее вероятным является к. ч. 4, хотя в соответствии с данными опыта может быть также и к. ч. 3. Для *трехвалентных* центральных ионов наиболее вероятными являются к. ч. 4, 5 и 6, а для *четырехвалентных* — к. ч. 6. Если сравнить эти теоретические выводы с тем богатейшим экспериментальным материалом, который нам предоставляет химия комплексов, то в общем вычисляемые величины находятся в довольно хорошем согласии с результатами наблюдений.

Всегда, разумеется, можно подыскать исключения, но принимая во внимание приблизительность и схематичность способа подсчета, совпадение следует считать вполне удовлетворительным.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что все эти расчеты относятся к комплексам типа двойных солей. Коссель, разумеется, сразу же попытался распространить эти же взгляды и на область аммиакатов и гидратов. В связи с этим он рассматривал молекулы воды и аммиака так же, как гетерополярные соединения, построенные соответственно

из иона O^{2-} и $2H^+$ или из иона N^{3-} и $3H^+$. Аммиакаты и гидраты (аквосоли) возникают по его первоначальным воззрениям как результат электростатического притяжения между центральным ионом металла и ионами O^{2-} молекул воды или ионами N^{3-} молекул аммиака (аминов). Наоборот, ионы H^+ воды должны при этом испытывать отталкивание со стороны центрального иона комплекса, и таким образом координированная вода должна показывать бо́льшую степень диссоциации на ионы, чем вода в свободном состоянии.

Эти последние соображения послужили фундаментом для последующего развития электростатической теории кислот и оснований (см. главу IX). Предположение о чисто гетерополярной структуре таких молекул, как H_2O и NH_3, не является вполне правильным; впрочем дальнейшее развитие науки сделало это допущение излишним. Оказалось, что эти молекулы являются электрически несимметричными. Они обладают определенным дипольным моментом, который может быть экспериментально измерен. Наличие этого момента делает физически неизбежным втягивание их в поле соответствующего иона, т. е. явление координации. В частности, в молекуле аммиака электроотрицательный участок лежит на стороне атома азота. Естественно поэтому, что молекула аммиака (то же самое относится и к органическим аминам) втягивается в поле катионов, причем молекула *аммиака* обращена к катиону именно *азотом*.

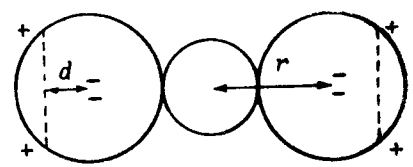


Рис. 31. Схема электростатического взаимодействия центрального иона с двумя диполями.

По совершенно таким же соображениям молекула воды втягивается в поле катионов и обращена к ним кислородом.

Магнус применил электростатический расчет и к соединениям, относящимся к типу аммиакатов и гидратов. Расчет принципиально не отличается от приведенного для комплексов типа двойных солей. Разница лишь в том, что в данном случае нужно учитывать, с одной стороны, взаимодействие центрального иона с координированными диполями, а с другой, — взаимное отталкивание диполей.

Если считать диполь «жестким», т. е. не претерпевающим изменений в процессе взаимодействия, и производить баланс сил притяжения и отталкивания для системы, изображенной на рис. 31 (комбинация центрального иона с зарядом ne и двух диполей с зарядом n_1e и длиной d), то, обозначая расстояние между центрами иона и диполя через r, будем иметь следующее выражение для силы притяжения между ионом и диполем:

$$F_1 = nn_1\left\{\frac{e^2}{\left(r-\frac{d}{2}\right)^2} - \frac{e^2}{\left(r+\frac{d}{2}\right)^2}\right\}$$

Если $\frac{d^2}{4}$ очень мало по сравнению с r^2, то выражение это может быть упрощено и сведено к $F_1 = 2nn_1e^2\frac{d}{r^3}$. Так как n_1ed есть не что иное, как дипольный момент, обычно обозначаемый через μ, то мы можем переписать это выражение следующим образом:

$$F_1 = \frac{2ne\mu}{r^3}$$

Энергия же присоединения двух диполей к центральному иону

$$U_1 = -\frac{2ne\mu}{r^2}$$

С другой стороны, присоединенные диполи будут влиять друг на друга. Для простейшего случая расположения (рис. 31) сила взаимного отталкивания двух диполей, центры которых разделены расстоянием, равным $2r$, примет вид:

$$F_2 = \frac{3}{8}n_1^2e^2\frac{d^2}{r^4}$$

(при условии, что $\frac{d^2}{4}$ очень мало по сравнению с r^2).

Переходя к выражению для энергии взаимодействия, соответственно получим:

$$U_2 = \frac{2}{8}n_1^2e^2\frac{d^2}{r^3}$$

заменяя же $\frac{2}{8}$ через S_p:

$$U_2 = S_pn_1^2e^2\frac{d^2}{r^3}$$

Подставляя μ вместо n_1ed, будем иметь:

$$U_2 = \frac{S_pn_1ed\mu}{r^3}$$

Общая энергия комплексного иона U будет равна алгебраической сумме U_1 и U_2, т. е.

$$U = U_1 + U_2 = \frac{S_pn_1ed\mu}{r^3} - \frac{2ne\mu}{r^2}$$

Расчеты показали, что с помощью электростатического подхода имеется принципиальная возможность объяснить образование и оценивать сравнительную прочность комплексов, образуемых при взаимодействии ионов с дипольными молекулами. Наряду с этим, учитывая малую величину взаимного отталкивания диполей, можно было дать теоретическое объяснение давно известному из опыта факту, состоящему в том, что при одном и том же центральном ионе в комплексах типа аммиакатов и гидратов часто наблюдаются более высокие значения координационного числа, чем в комплексах типа двойных солей.

Возвращаясь к этим последним, приведем дополнительно вычисленные значения наиболее вероятных координационных чисел для комплексов, в которых около центрального иона, несущего n зарядов, координированы двухвалентные ионы (табл. 7). Здесь подразумеваются двухвалентные анионы, состоящие из одного атома. Приведенные в табл. 7 цифры могут быть подвергнуты опытной проверке при сопоставлении с составом кислородсодержащих комплексных ионов — анионов кислородных кислот. Действительно комплексные ионы типа EO_4 чрезвычайно широко распространены. Тип EO_4 является как бы предельным для кислородных кислот с высокозаряженными центральными ионами. Достаточно вспомнить $[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$, $[SbO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[SeO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[MnO_4]^-$, $[ReO_4]^-$. Однако на основании данных табл. 7 три последних иона должны были бы иметь состав $[ClO_6]^{5-}$, $[MnO_6]^{5-}$, $[ReO_6]^{5-}$.

Таблица 7

Связь между зарядом и координационным числом

n	Наиболее вероятное к. ч.	n	Наиболее вероятное к. ч.
2	2	6	4
3	3	7	6
4	4	8	6
5	4		

Расхождение обусловлено тем, что в основе косселевских расчетов лежало допущение одинаковости радиусов всех ионов. Это допущение, разумеется, неправильно. Оно было сделано, с одной стороны, для простоты расчета, а с другой, — потому, что когда эти расчеты делались, численные значения ионных радиусов еще не были известны. С тех пор положение изменилось, главным образом, благодаря рентгенографическим измерениям Гольдшмидта [1] и расчетам Паулинга [2]. Величины ионных радиусов по Гольдшмидту и Паулингу сопоставлены в табл. 8.

Все приведенные выше вычисления энергии образования верны только в предположении, что междуионное расстояние

$$r = r_{Me} + r_X$$

где Me — центральный ион, а X — присоединенный отрицательный ион.

Между тем это условие выполняется не всегда, и выполнимость его зависит от соотношения величин радиусов центрального иона и координированного иона.

Если, например, взять комплексный ион типа $[MeX_3]$, то при $\frac{r_X}{r_{Me}} = 6{,}46$ X-ионы касаются как центрального иона, так и друг друга (а это как раз условие применимости приведенных подсчетов). Если $\frac{r_X}{r_{Me}} > 6{,}46$, то X-ионы уже не смогут касаться центрального иона.

Таблица 8

Ионные радиусы *

		0 He ~1,22 —	1+ Li 0,78 0,60	2+ Be 0,34 0,31	3+ B — 0,20	4+ C 0,2 0,15	5+ N 0,1—0,2 0,11						
2— O 1,32 1,40	1— F 1,33 1,36	0 Ne 1,60 —	1+ Na 0,98 0,95	2+ Mg 0,78 0,65	3+ Al 0,57 0,50	4+ Si 0,39 0,41	+5 P 0,3—0,4 0,34	6+ S 0,34 0,29					
2— S 1,74 1,84	1— Cl 1,81 1,81	0 Ar 1,92 —	1+ K 1,33 1,33	2+ Ca 1,06 0,99	3+ Sc 0,83 0,81	4+ Ti 0,64 0,68	5+ V ~0,4 0,59	6+ Cr 0,3—0,4 0,52	1+ Cu — 0,96	2+ Zn 0,83 0,74	3+ Ga 0,62 0,62	4+ Ge 0,44 0,53	6+ Se 0,3—0,4 0,42
2— Se 1,91 1,98	1— Br 1,96 1,95	0 Kr ~2,1 —	1+ Rb 1,49 1,48	2+ Sr 1,27 1,13	3+ Y 1,06 0,93	4+ Zr 0,87 0,80	5+ Nb 0,69 0,70		1+ Ag 1,13 1,26	2+ Cd 1,03 0,97	3+ In 0,92 0,81	4+ Sn 0,74 0,71	
2— Te 2,11 2,21	1— I 2,20 2,16	0 Xe ~2,3 —	1+ Cs 1,65 1,69	2+ Ba 1,43 1,35	3+ La 1,22 1,15	4+ Ce 1,02 1,01			1+ Au — 1,37	2+ Hg 1,12 1,10	3+ Ti 1,05 0,95	4+ Pb 0,84 0,84	

* В первой горизонтальной строке (внутри каждой клетки) указаны заряд и знак иона; во второй — символ элемента; в третьей — ионные радиусы, рентгенографически найденные Гольдшмидтом; в четвертой — ионные радиусы, вычисленные Паулингом. Величины радиусов выражены в ангстремах.

Не ограничиваясь частным случаем комплексных ионов типа $[MeX_3]$, приведем вычисленные величины критического отношения радиусов для разных координационных чисел (Лемберт). Под критическим отношением здесь, следовательно, подразумевается то соотношение величин радиусов центрального и координированного ионов, при котором координированные ионы, принимаемые за шарики, будут касаться как друг друга, так и центрального иона, также принимаемого за шарик. Если отношение $\frac{r_X}{r_{Me}}$ будет больше некоторой критической величины (или соответственно $\frac{r_{Me}}{r_X}$ меньше некоторой критической величины), то условие наиболее компактной упаковки (всеобщего взаимного касания) уже не будет выполнено.

Данные вычислений Лемберта сопоставлены в табл. 9 (где n — число координированных ионов, r_X — радиус координированного иона. Радиус центрального иона r_{Me} принят за единицу).

Таблица 9

Отношение радиусов ионов

n	r_X	$\frac{r_{Me}}{r_X}$	Пространственная фигура
2	—	—	Прямая линия
3	6,464	0,15	Равносторонний треугольник
4	4,449	0,22	Тетраэдр
6	2,414	0,41	Октаэдр
8	1,366	0,73	Куб

Посмотрим теперь, в какой мере учет величин радиусов может объяснить некоторые расхождения между требованиями косселевского расчета и данными опыта.

Согласно табл. 6 (стр. 270), четырехвалентные ионы должны, вообще говоря, показывать к. ч. 6. В огромном большинстве случаев это так и есть. Так, известны соединения гексацидотипа, производящиеся от Pt(IV), Pd(IV), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Ti(IV), Pb(IV), Sn(IV), Zr(IV), Hf(IV), Si(IV), Ge(IV) и т. п., но есть и некоторые характерные исключения. Например, для кремния известны комплексы, содержащие ион $[SiF_6]^{2-}$, но неизвестны ионы $[SiCl_6]^{2-}$, $[SiBr_6]^{2-}$ и $[SiI_6]^{2-}$. Для германия хорошо известен ион $[GeF_6]^{2-}$, но нет ионов $[GeBr_6]^{2-}$ и $[GeI_6]^{2-}$. Для олова известны ионы $[SnF_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[SnBr_6]^{2-}$, и $[SnI_6]^{2-}$ (последние крайне неустойчивы). При этом наряду с ионами $[SnF_6]^{2-}$ можно предполагать существование ионов $[SnF_8]^{4-}$. Последний тип соединений описан также для свинца и для циркония. Число подобных примеров

легко могло бы быть увеличено. Эти явления в значительной мере уясняются, если принять во внимание величины соответствующих ионных радиусов. По данным Гольдшмидта, радиус иона Si^{4+} равен 0,39 Å (из рентгенографических измерений). Радиус иона F^- равен 1,33 Å.

Отношение $\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}30$, т. е. занимает промежуточное положение между отношениями радиусов, характерными для тетраэдра (0,22) и для октаэдра (0,41). Возникновение октаэдрической группировки здесь, правда, сопряжено с некоторым отодвиганием ионов фтора от иона кремния, но величина этого перемещения относительно незначительна, и, вероятно, соответствующая затрата энергии с избытком покрывается энергией поляризации ионов фтора в поле иона кремния (эта неучитываемая в модели Косселя энергия будет рассмотрена нами ниже). В случае комбинации кремния и хлора $\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{Cl^-}} = 0{,}22$, т. е. величина отношения как раз характерна для тетраэдрического расположения. Октаэдру здесь получиться много труднее, чем в предыдущем случае. Для комбинации Si^{4+}—Br^- и Si^{4+}—I^- октаэдрическая конфигурация пространственно неосуществима.

Для германия:

$$\frac{r_{Ge^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}33; \qquad \frac{r_{Ge^{4+}}}{r_{Cl^-}} = 0{,}24$$

Для олова:

$$\frac{r_{Sn^{4+}}}{r_{Cl^-}} = 0{,}41; \qquad \frac{r_{Sn^{4+}}}{r_{Br^-}} = 0{,}38;$$

$$\frac{r_{Sn^{4+}}}{r_{I^-}} = 0{,}34; \qquad \frac{r_{Sn^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}56.$$

В случае хлорида олова (IV) отношение радиусов как раз отвечает требуемому для октаэдрической конфигурации. У бромида небольшое отступление. Для иодида отступление уже значительно больше — октаэдрическая конфигурация должна быть нестойкой, что и находится в полном согласии с опытом. Наконец, в случае фторида наблюдается большое отклонение в другую сторону: ион олова настолько велик, что около него может свободно разместиться больше чем шесть ионов фтора. Отношение радиусов здесь занимает промежуточное положение между требуемым для октаэдра и для куба. И действительно, по-видимому, существуют оба типа ионов.

Для свинца имеем:

$$\frac{r_{Pb^{4+}}}{r_{Cl^-}} = 0{,}46; \qquad \frac{r_{Pb^{4+}}}{r_{Br^-}} = 0{,}43; \qquad \frac{r_{Pb^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}63$$

Соотношения для соединений свинца близки к тем, которые имеются для соединений олова. Возможность существования ионов типа $[ZrF_8]^{4-}$ наряду с ионами $[ZrF_6]^{2-}$ также находит себе правдоподобное объяснение в величине отношения радиусов:

$$\frac{r_{Zr^{4+}}}{r_{F^-}} = 0{,}65$$

Описанный объемный эффект, разумеется, имеет общее значение. Так, именно величины отношения радиусов могут объяснить нам существование иона $[AlF_6]^{3-}$ и отсутствие соответствующих комплексов, содержащих большие галоген-ионы.

Объемные факторы, вероятно, играют роль и в таких явлениях, как существование SF_6 и отсутствие подобных соединений с другими галогенами. Те же соображения могут быть, во всяком случае отчасти, привлечены и к объяснению некоторых расхождений между теоретически вычисленными, согласно табл. 7 (стр. 273), и наблюдаемыми на опыте координационными числами для соединений с двухвалентными отрицательными радикалами. По данным табл. 6, как четырехвалентный углерод, так и пятивалентный азот должны были бы координировать по четыре иона кислорода. Как известно, аналоги того и другого элемента действительно выполняют это требование. Отклонения азота и углерода становятся до некоторой степени понятными, если принять во внимание чрезвычайно малые размеры их радиусов. Величины этих радиусов приблизительно определены Гольдшмидтом на основании измерения расстояний N—O и C—O в ионах NO_3^- и CO_3^{2-} и сопоставления измеренных величин с величиной радиуса иона кислорода. Значения этих радиусов во всяком случае указывают на невозможность окружения «ионов» N^{5+} и C^{4+} ионами кислорода при условии сколько-нибудь плотного заполнения пространства *. Так, отношение $\frac{r_{C^{4+}}}{r_{O^{2-}}}$ оказывается порядка 0,11—0,15, характерного для к. ч. 3 с расположением координированных заместителей по вершинам равностороннего треугольника. Подобные же соотношения имеют место и в случае пятивалентного азота. Между тем, если подсчитать отношение радиусов для ближайших аналогов углерода и азота, т. е. для кремния и фосфора, то получаются значения, гораздо более близкие к требуемым для случая тетраэдра (для P^{5+} 0,25, а для Si^{4+} 0,29).

Те же объемные отношения позволяют понять факт существования ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 и отсутствие подобного

* Производя этот подсчет, мы отнюдь не утверждаем, что связь между составными частями ионов NO_3^- или CO_3^{2-} имеет чисто ионный характер.

соединения для шестивалентной серы. Необходимо отметить, что приведенные выше подсчеты отношений радиусов имеют только ориентировочное значение, если учесть то обстоятельство, что радиус иона не является строго постоянной величиной.

Радиусы Гольдшмидта — это так называемые эффективные радиусы, т. е. радиусы сферы, в которую не может проникнуть какой-либо другой ион. Каждый ион, окруженный снаружи электронной оболочкой, обладает некоторым потенциалом отталкивания, препятствующим другим, также окруженным электронной оболочкой ионам приблизиться к нему ближе, чем на некоторое минимальное расстояние. Тем самым ясно, что определенная рентгенографическим путем величина ионного радиуса зависит от характера связи между ионами и от типа структуры решетки. Для одного и того же иона можно получить колеблющиеся значения радиусов в зависимости от того, каким соединением пользоваться для измерения. Колебания эти вообще не очень велики, но все же могут сильно сказываться на результатах вычислений. Это обстоятельство, однако, ни в какой мере не мешает высказать утверждение, что величина координационного числа определяется как энергетическими, так и пространственными факторами.

Мы видели, что электростатические воззрения и расчеты физически обосновывают как само явление координации, так и обусловливающее его представление о *побочной* валентности, рассматриваемой как эффект электрического поля ионов и дипольных молекул.

До Косселя координационное число отражало лишь данные опыта. Благодаря работам Косселя и Магнуса была в значительной мере вскрыта физическая сущность координационного числа. Однако эти работы, проливая свет на многое, все же многое оставляли в тени. В частности, эти воззрения совсем не объясняли специфики различных ионов, обладающих одинаковыми величинами зарядов и радиусов. Оставалось, например, непонятным, почему металлы побочных подгрупп являются гораздо более типичными комплексообразователями, чем металлы главных подгрупп. Это обстоятельство явилось следствием сделанного допущения, что ионы можно рассматривать как твердые несжимаемые шарики. Для более углубленного анализа явления комплексообразования необходимо было принять во внимание особенности электронных оболочек отдельных ионов, а также изменения, на самом деле претерпеваемые ионами и дипольными молекулами при их взаимодействии.

Это и привело к приложению в химии комплексных соединений сначала поляризационных, а затем и волново-механических представлений. О получившей большое развитие теории поля лигандов см. главу VII.

3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Выдвижение поляризационных представлений обычно связывают с работами школы Фаянса. Приложение этих представлений к области комплексных соединений было начато Ван-Аркелем, но затем развито в работах советских химиков и, прежде всего, Б. В. Некрасова.

Напомним вкратце самую сущность явления поляризации. Возьмем какой-нибудь ион, состоящий из одного атома (атом-ион). Такой ион состоит из положительного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки. Примем, что в начальном состоянии ион имеет симметричное строение, т. е. что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают в центре иона (рис. 32, *а*).

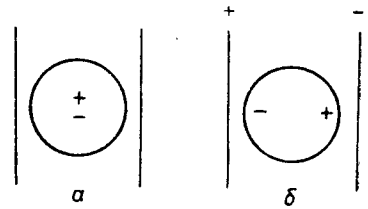


Рис. 32. Схема явления поляризации.

Внесем теперь этот ион в однородное электрическое поле. При этом центр тяжести положительных зарядов сместится в сторону —, а центр тяжести отрицательных в сторону + (рис. 32, *б*).

В результате происшедшей поляризации в ионе индуцируется электрический диполь. Этому диполю соответствует дипольный момент, который равен произведению из величины заряда, претерпевшего смещение, Ze, и расстояния, на которое заряд сместился, d. В первом приближении можно принять, что величина смещения пропорциональна силе поля. Имеем соотношение

$$p = Zed = \alpha E$$

где p — индуцированный дипольный момент;
E — сила поля;
α — коэффициент поляризуемости.

Коэффициент α является, таким образом, как бы мерой электроэластичности иона. Только что описанное явление поляризации, разумеется, распространяется не только на ионы, но и вообще на самые разнообразные частицы, помещаемые в электрическое поле. При этом необязательно, чтобы такая частица обладала сама по себе некоторым дипольным моментом (перманентным дипольным моментом). Индуцированный диполь может возникнуть и в молекуле, строение которой вне электрического поля симметрично в смысле распределения положительных и отрицательных зарядов. Экспериментально коэффициент поляризуемости α может быть найден либо из анализа сериальных спектров элементов, либо на основании изучения молекулярной рефракции (Фаянс). Для химиков гораздо более

важным является второй метод. Поляризуемость α связана с рефракцией выражением

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} R$$

где N — число Авогадро, а R — молекулярная рефракция.

Молекулярную рефракцию определяют по формуле

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

где n — показатель преломления;
M — молекулярный вес;
d — плотность.

Таким образом, каждый ион и каждая молекула могут быть охарактеризованы определенной величиной поляризуемости α. При этом нужно иметь в виду, что, строго говоря, коэффициент α, конечно, не является величиной, независимой от силы поля, вызывающего поляризацию. Чем сильнее ион уже поляризован, тем слабее будет дальнейшая поляризация под влиянием приложения более сильного поля. Однако, так как учесть эту зависимость α от силы поля представляется крайне затруднительным, то коэффициент α в первом приближении считают постоянной величиной.

Для нахождения коэффициента α нужны вычисленные или опытно определенные значения молекулярной рефракции интересующих нас частиц. Разрешение этой задачи сравнительно легко может быть достигнуто для одноатомных ионов, обладающих электронной оболочкой типа инертного газа, для которых величина молекулярной рефракции может быть найдена по способу Фаянса и Иооса.[3] Для ионов элементов, не обладающих оболочкой типа атомов инертного газа, подобного рода вычисления в настоящее время еще не могут быть проведены. Поэтому для нахождения величины α для таких ионов приходится исходить из величины рефракции, определяемой в растворе. В этом случае значения R менее надежны, ибо трудно исключить или вполне точно учесть эффект взаимодействия с растворителем. Для нейтральных молекул сложного состава R является более или менее аддитивной величиной, и поэтому α, вычисляемая из R, также не характеризует именно ту долю поляризуемости, которая непосредственно влияет на процесс координации. Эффективная в смысле комплексообразования α может быть найдена относительно легко лишь для соединений, для которых можно разложить суммарную величину рефракции на отдельные слагаемые, среди которых находится и рефракция атома, непосредственно участвующего в комплексообразовании. Очень удобны в этом отношении газообразные гидриды, так как рефракция не имеющего электронной оболочки протона принимается равной нулю. Все же, поскольку мы располагаем величинами α для ионов с оболочками типа инертного газа

и для таких молекул, исключительно важных в химии комплексных соединений, как NH_3 и H_2O, а также знаем (см. ниже), что поляризационные свойства ионов, отличных от типа инертного газа, выражены много резче, чем у их аналогов, обладающих структурой оболочки инертного газа, мы можем использовать поляризационные представления для дальнейшего освещения свойств комплексных соединений. Дипольные моменты, возникающие в приближаемых друг к другу ионах (или ионах и молекулах), естественно должны быть учтены при вычислении силы взаимодействия.

Коссель и Магнус считали, что ионы взаимодействуют только по закону Кулона, а далее стало очевидным, что надо учитывать не только взаимодействие зарядов ионов A и B, но также:

а) взаимодействие иона A с дипольным моментом, индуцированным в ионе B под действием поля иона A,

б) взаимодействие заряда иона B с дипольным моментом, индуцированным в ионе A под действием поля иона B,

в) взаимодействие обоих дипольных моментов,

г) энергию возбуждения индуцированных диполей и, наконец,

д) *борновское расталкивание* сближаемых частиц.*

Подобное вычисление может быть проведено лишь в ограниченном числе случаев (когда известны поляризуемости всех составных частей комплекса, а также все расстояния) и к тому же только с помощью некоторых, принципиально не всегда допустимых упрощающих предположений. В частности, мы принуждены считать ионные поля однородными, что отнюдь не очевидно и по существу неверно.

Для простейшего случая взаимодействия практически не поляризующегося иона A с поляризующимся ионом B мы вместо кулоновского выражения $-\frac{e^2}{r}$ будем иметь для энергии системы выражение $-\frac{e^2}{r}\left(1+\frac{\alpha}{2r^3}\right)$, где r — расстояние между центрами ионов, α — коэффициент поляризуемости (короче, *поляризуемость*) иона B.

Если учитывать также поляризуемость иона A, то для энергии системы получаются выражения более сложного вида.

При образовании комплексных аммиакатов, аминатов и аквосолей нужно в дополнение к элементам расчета Магнуса считаться с тем обстоятельством, что обладающие перманентным дипольным моментом молекулы типа NH_3, H_2O и т. п. в электрическом поле центрального иона также испытывают поляризацию, влекущую за собой возникновение дополнительного (индуцированного) дипольного момента. В связи с этим при попытках расчета энергии образования

* Под *борновским* расталкиванием подразумевается взаимное отталкивание электронных оболочек сближаемых частиц, препятствующее проникновению их друг в друга. В расчетах подобного рода нужно было бы учитывать также дисперсионные силы.

комплексных ионов типа аммиакатов, аминатов и других нужно учитывать:

а) взаимодействие заряда центрального иона и перманентного диполя каждой координированной молекулы,

б) взаимодействие заряда центрального иона и индуцированного диполя координированной молекулы,

в) взаимодействие перманентного диполя молекулы с диполем, индуцированным в центральном ионе,

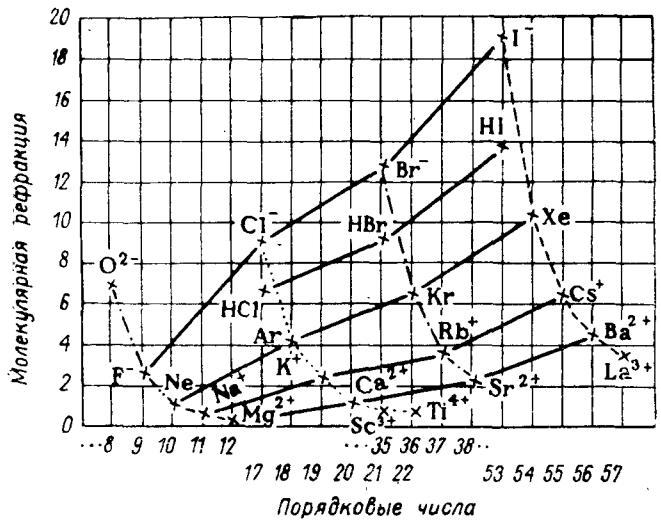


Рис. 33. Молекулярная рефракция ионов и молекул по Фаянсу.

г) взаимодействие индуцированного диполя молекулы с индуцированным диполем иона,

д) энергию возбуждения индуцированных диполей как в молекуле, так и в ионе,

е) взаимодействие координированных дипольных молекул друг с другом,

ж) борновское расталкивание взаимодействующих частиц, пропорциональное высоким степеням расстояния между ними и, наконец, дисперсионное взаимодействие.

Расчет таким образом весьма сложный. Он может быть, действительно, произведен только в очень ограниченном числе случаев и опять-таки, если сделать ряд допущений, сильно снижающих ценность расчета. Все же, например, И. А. Казарновский[4] добился удовлетворительных результатов при расчете теплоты образования аммиаката хлорида лития. Однако даже весьма схематические расчеты с привлечением поляризационного механизма оказываются плодотворными, ибо они не только позволяют обосновать ряд эмпирически установленных закономерностей, но и открывают пути для предсказания и отыскания новых фактов.

Энергия взаимной поляризации взаимодействующих составных частей комплекса всегда прибавляется к кулоновской энергии, так что поляризация упрочняет комплексную связь. Чем больше энергия поляризации, тем прочнее спаяны друг с другом компоненты, образующие комплексное ядро.

Поскольку энергия поляризации упрочняет комплексную связь, очевидно, что наиболее типичными комплексообразователями должны быть те ионы, которые обладают максимальными поляризационными свойствами как в активном смысле, т. е. в смысле способности поляризовать ионы и молекулы, попадающие в сферу их действия, так и в пассивном смысле, т. е. в отношении способности в свою очередь поляризоваться под действием поля других ионов.

Рассмотрим вкратце поляризационные свойства отдельных ионов и молекул.

Сопоставим данные Борна и Гейзенберга[5], численно характеризующие поляризуемость ряда ионов, обладающих электронной оболочкой типа инертного газа. Приводимые цифры представляют собой $\alpha \cdot 10^{24}$ *см*^{3} (поляризуемость имеет размерность объема):

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
0,067	0,197	0,91	1,90	2,85

Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
0,028	0,114	0,57	1,38	2,08

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0,91	3,06	4,04	6,05

Из этих данных видно, что поляризуемость анионов вообще больше поляризуемости катионов. С другой стороны, поляризуемость растет с увеличением ионного радиуса (при постоянном заряде). В общем можно сказать, что поляризуемость иона тем меньше, чем сильнее притяжение электронной оболочки положительным ядром атома. Приведем здесь же вычисленные из рефракции величины поляризуемости молекул H_2O и NH_3.

Принимая для молекулярной рефракции H_2O и NH_3 соответственно 3,787 и 5,613, получаем $\alpha_{H_2O} = 1{,}49 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3} и $\alpha_{NH_3} = 2{,}21 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}.

Поскольку величины поляризуемости прямопропорциональны величинам молекулярной рефракции, часто можно обойтись без вычисления коэффициентов α и прямо сравнивать соответствующие значения R.

Заимствованная из работы Фаянса графическая сводка величин рефракции для некоторых ионов и молекул представлена на рис. 33.

Приведем также представляющие интерес в связи с дальнейшим величины рефракции*: $R_{OH^-} = 5{,}10$; $R_{SO_4^{2-}} = 14{,}84$; $R_{NO_3^-} = 11{,}01$.

* Цифры взяты из данных Фаянса.

Рефракции сложных ионов NO_3^- и SO_4^{2-} слагаются из рефракции ионов N^{5+} и S^{6+} и ионов O^{2-}. Поскольку поляризуемость ионов N^{5+} и S^{6+} чрезвычайно мала по сравнению с поляризуемостью анионов O^{2-}, можно, располагая цифрами рефракции ионов SO_4^{2-} и NO_3^-, вычислить величину рефракции, приходящуюся на каждый отдельный поляризованный ион O^{2-}. Производя подобное вычисление для обоих ионов, получаем, что r_0 в SO_4^{2-} составляет 3,71, а r_0 в NO_3^- 3,67. Эти цифры весьма существенны, так как при вступлении в комплекс ионы NO_3^- и SO_4^{2-} связываются с центральным ионом при посредстве кислорода, так что эти доли общей рефракции и являются эффективными при комплексообразовании.

Что касается ионов с электронными оболочками, не относящимися к типу инертного газа (в дальнейшем для краткости называемыми «неблагородногазовыми»), то в соответствии со сказанным выше мы располагаем только сугубо ориентировочными данными. Так, $R_{Ag^+} = 4{,}79$, $R_{Hg^{2+}} = 5{,}58$, а значения для $R_{Pt^{2+}}$ колеблются в пределах от 9,0 (минимальное значение) до 22,6 (максимальное значение). Во всяком случае из этих цифр видно, что ионы с оболочками не типа инертного газа обладают большой величиной поляризуемости.

Поляризующее действие иона определяется силой его поля. Поскольку речь идет об ионах с электронной оболочкой типа инертного газа, можно силу ионного поля характеризовать, в первом приближении, частным от деления заряда иона на квадрат его радиуса. Наиболее сильным поляризующим действием должны поэтому обладать высокозаряженные катионы малого размера. В табл. 10 сопоставлены цифры, характеризующие относительное поляризующее действие различных ионов, обладающих электронной оболочкой типа инертного газа.

Для ионов с неблагородногазовой оболочкой поляризующее действие не может выражаться отношением заряда иона к квадрату его радиуса. Если для ионов типа инертного газа еще можно с некоторым правом приближенно считать поле изотропным и однородным, то по отношению к ионам неблагородногазового типа с более гибкими и подвижными оболочками такое предположение уже является рискованным. В рамках элементарных поляризационных представлений мы не имеем возможности точно охарактеризовать поляризующее действие ионов не типа инертного газа. Однако сопоставление ряда фактов приводит к уверенности в том, что действие это является весьма большим. За это говорит, в частности, тот факт, что в кристаллической решетке расстояния между катионами не типа инертного газа и анионами галогенов оказываются значительно меньше суммы радиусов соответствующих ионов. Отклонение от аддитивности здесь больше, чем для солей с катионами типа инертного газа.

Таблица 10

Поляризующее действие ионов

Одновалентные положительные ионы				
Li	Na	K	Rb	Cs
1,7	1,0	0,6	0,5	0,4
Двухвалентные положительные ионы				
Be	Mg	Ca	Sr	Ba
16	3,3	1,8	1,2	1,0
Трехвалентные положительные ионы				
Al	Sc	Y	La	
9,2	4,4	2,7	2,0	
Четырехвалентные положительные ионы				
Si	Ti	Zr	Ce	Th
26	9,8	5,3	3,8	3,3
Одновалентные отрицательные ионы				
F	Cl	Br	I	
0,6	0,3	0,3	0,2	
Двухвалентные отрицательные ионы				
O	S	Se	Te	
1,1	0,7	0,5	0,5	

В пользу допущения большого поляризующего действия ионов неблагородногазового типа говорят также данные по окраске, фотохимическим свойствам, электропроводности в кристаллическом состоянии и т. п. Аномально высокий поляризующий эффект этих ионов поддается лишь грубо ориентировочному вычислению, в основе которого лежит представление об однородном электрическом поле. Все же можно высказать положение, что при одном и том же заряде и радиусе ионы неблагородногазового типа оказывают на координированные группы гораздо более сильное поляризующее действие, чем ионы типа инертного газа.

Сопоставим теперь, что нам дали поляризационные представления для понимания свойств комплексных соединений.

1. Стала качественно понятной разница в способности к комплексообразованию ионов, различающихся по структуре электронных оболочек. Даже те относительно скудные данные по характеристике поляризационных свойств ионов неблагородногазового типа, которые имеются в нашем распоряжении, помогают понять, например, возрастающую тенденцию к комплексообразованию в ряду Ag(I), Hg(II), Pt(II).

2. Стал понятным давно известный из опыта факт, что катионы подразделяются на преимущественно склонные к комплексообразо-

ванию или с водой или с аммиаком. Мы уже знаем, что аммиакаты большинства тяжелых металлов относительно устойчивы в водном растворе, а аммиакаты щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются при растворении в воде. Это объясняется тем, что при взаимодействии относящихся к типу инертного газа ионов щелочных и щелочноземельных металлов с водой главную роль играет перманентный диполь молекулы воды. Между тем перманентный дипольный момент воды ($1{,}7 \cdot 10^{18}$) больше, чем аммиака ($1{,}44 \cdot 10^{18}$), а явления поляризации играют здесь относительно небольшую роль. Наоборот, при взаимодействии ионов неблагородногазового типа с дипольными молекулами главную роль играют индуцированные диполи, и так как поляризуемость аммиака, измеряемая его молекулярной рефракцией, значительно больше, чем у воды, то наблюдаемые на опыте соотношения оказываются совершенно естественными. Ван-Аркель и де-Бур [6] вычислили, что при образовании иона $[AgNH_3]^+$ выделяется 49 *ккал*, а при образовании иона $[AgH_2O]^+$ 41,5 *ккал*. Если не принимать во внимание поляризации, то гидрат должен был бы быть прочнее. Если учитывать только заряд и перманентный диполь NH_3 и не принимать во внимание поляризуемости Ag^+, то при образовании иона $[AgNH_3]^+$ должно выделиться всего 40 *ккал*. Разумеется, если ион типа инертного газа обладает благоприятным соотношением заряда и радиуса, то его поляризующее действие может достигнуть столь больших размеров, что он все-таки будет давать аммиакаты в водном растворе.

3. Уясняется различие ионогенно- и неионогенно связанных кислотных остатков. Внутрисферно связанные кислотные остатки находятся на меньшем расстоянии от центрального иона и, кроме того, закрепляются за счет односторонней поляризации. Чем больше взаимная поляризация координированной группы и центрального иона, тем прочнее неионогенная связь.

4. Становится понятным, что разные кислотные остатки не в одинаковой степени склонны к комплексообразованию с данным центральным ионом, что уже было отмечено как экспериментальный факт. В ряде случаев можно связывать тенденцию к комплексообразованию с поляризационными свойствами частиц и, в частности, с величиной молекулярной рефракции. Так, ряд, в который располагаются кислотные остатки по прочности связи с ионами Hg(II), Pt(II), Pt(IV), Au(III) и другими центральными ионами, обладающими резко выраженными активными и пассивными поляризационными свойствами, в значительной мере определяется их поляризационной характеристикой.

В частности, естественно, что по тенденции к комплексообразованию с центральными ионами указанного типа ионы галогенов располагаются в порядке возрастания величины их молекулярной рефракции, т. е. в порядке $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Ионы NO_3^- и SO_4^{2-}, осуществляющие связь с центральным ионом при посредстве поляризованного иона O^{2-}, характеризующегося малой величиной рефракции, должны быть мало склонны к вступлению в неионогенное сочетание с центральными ионами указанного типа. Наоборот, роданогруппа, связывающаяся с ионом платины при посредстве серы, должна давать прочные комплексы с указанными металлами.

Изложенные соображения позволяют ставить в качественной форме вопрос о связи между составом комплекса и его термической устойчивостью, а также устойчивостью в водном растворе (см. главу IX).

Наряду с этим надо отметить, что расположение кислотных остатков в ряд по способности к комплексообразованию может быть различным в зависимости от природы центрального иона. Нельзя представить себе дело таким образом, что связь металла с иодом всегда прочнее, чем с бромом, хлором или фтором. Здесь положение примерно аналогично тому, которое уже отмечалось в отношении преимущественной тенденции катионов к сочетанию с водой или с аммиаком. Если ион-комплексообразователь обладает столь резко выраженными поляризационными свойствами, что соответствующий характер взаимодействия является доминирующим, то будет иметь место указанный выше ряд типа $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Если же центральный ион не обладает значительной поляризуемостью, то в таком случае вполне возможно представить себе и другую последовательность анионов по прочности связи. Могут быть и такие случаи, где наиболее прочна связь металл — фтор. Это должно наблюдаться там, где существенную роль играют простые кулоновские силы (AlF_3, SiF_4, CrF_3).

5. Поляризационные воззрения дают возможность составить себе представление относительно механизма образования некоторых особых групп комплексных соединений. В частности, речь идет о комплексах типа полигалогенидов и полисульфидов, образование которых не вытекает из чисто электростатических представлений.

6. На основе поляризационных представлений оказывается возможным довольно глубоко проанализировать зависимость кислотных и основных свойств комплексных соединений от состава и строения (см. главу IX).

7. Как будет подробно указано в главе VIII, поляризационные представления оказываются очень существенными для уяснения механизма взаимного влияния координированных групп.

Для дальнейшей иллюстрации роли поляризационных представлений рассмотрим вкратце вопросы термической устойчивости комплексных соединений и строения полигалогенидов.

4. О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Экспериментальные исследования термической устойчивости комплексных соединений, относящихся к типу аммиакатов и гидратов, проводились многими учеными, среди которых нужно в первую очередь упомянуть Эфраима [7] и особенно школу В. Бильца. В недавнее время был произведен также ряд количественных исследований, направленных к выяснению факторов, влияющих на термическую устойчивость комплексов типа двойных солей.

Результаты этих исследований, будучи изучены с точки зрения электростатических и поляризационных представлений, привели к следующим взглядам, представляющим значительный интерес.

Бильц и Гримм [8] рассматривают процесс образования аммиаката из твердой соли и газообразного аммиака следующим образом. В решетке исходной соли типа AB расстояние между ионами A и B имеет некоторое определенное значение. Для присоединения аммиака к иону A (катиону) необходимо раздвинуть ионы A и B до расстояния, характеризующего решетку получающегося аммиаката. Это раздвигание ионов сопряжено с затратой энергии E_1, причем эта затрата будет тем больше, чем больше энергия решетки исходной соли. С другой стороны, процесс присоединения дипольных молекул аммиака к катиону будет сопровождаться выделением энергии E_2. Теплота образования аммиакатов может быть представлена выражением $Q = E_2 - E_1$.*

Возможность или невозможность образования аммиаката в каждом частном случае определяется соотношением величин E_2 и E_1. В тех случаях, где E_1 очень велико, например у фторидов и окисей щелочных и щелочноземельных металлов, энергии, выделяющейся при взаимодействии катиона с аммиаком, оказывается недостаточно для перекрытия E_1, и аммиакаты не образуются.

Если речь идет о типично гетерополярных солях, то энергию E_1 можно, в первом приближении, отождествлять с электростатической энергией раздвигания ионов A и B от расстояния r_0 (в исходной соли) до r (в продукте реакции).

Величина E_1, вообще говоря, будет уменьшаться с увеличением объема аниона, и потому понятно, что если сравнивать по устойчивости аммиакаты галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, то иодиды оказываются устойчивее, чем бромиды, а бромиды устойчивее, чем хлориды. Бильц называет подобные ряды по устойчивости нормальными. Нормальные ряды характерны для катионов главных подгрупп периодической системы, но они наблюдаются в некоторых случаях и применительно к катионам побочных подгрупп, а именно там, где энергия взаимной поляризации катиона и аниона сравнительно невелика (соединения Ni, Co, Fe, Mn и т. п.). Там, где энергия взаимной поляризации катиона и аниона велика, энергия раздвигания может быть выражена как сумма электростатической (кулоновской) энергии E_1 и «энергии поляризации» E_3 (ср. стр. 283).

Следовательно, в общем случае теплота образования аммиаката дается выражением $Q = E_2 - E_1 - E_3$.

Так как поляризуемость возрастает в ряду Cl^-, Br^-, I^-, то можно предполагать, что, как правило, величина E_3 будет больше всего для иодидов и меньше всего для хлоридов.

Из уравнения $Q = E_2 - E_1 - E_3$, однако, следует, что при значительной величине E_3 может произойти частичное или даже полное «обращение» ряда. Обращенными рядами Бильц называет ряды, в которых устойчивость падает в последовательности $Cl^- - Br^- - I^-$. Типичный обращенный ряд мы имеем на примере тетрамминов двухвалентной платины. Указанные соотношения в общих чертах справедливы и для кристаллогидратов.

Таким образом, термическая устойчивость аммиакатов и гидратов в большой мере зависит от заряда, радиуса и поляризационных свойств центрального иона, а также иона, находящегося вне комплексного ядра.

Разумеется, эти соотношения имеют лишь качественный характер, и полное выяснение вопросов, связанных с термической устойчивостью комплексных соединений, требует дальнейших исследований.

Для термической устойчивости комплексов типа двойных солей наблюдаются следующие соотношения. В большинстве известных случаев сам факт образования комплекса из неустойчивой молекулы типа $PbCl_4$, $MnCl_4$, $AuCl_3$ и других влечет за собой увеличение термической прочности. Это можно ясно видеть на основании исследований производных золота.

Так, упругость пара хлора над $AuCl_3$ достигает 1 *атм* при 256,5° С. В результате комплексообразования с KCl получается соль $K[AuCl_4]$, причем для этой соли упругость пара хлора достигает 1 *атм* лишь при 415° С (Парравано и Мальквори [9]).

Зависимость термической прочности соединений типа $Me[AuCl_4]$ от природы катиона Me может быть сформулирована так: чем сильнее поле катиона Me, тем в большей мере он контраполяризует комплексный анион (т. е. ослабляет связь между центральным ионом и координированными ионами) и тем меньше будет термическая устойчивость. Если роль Me играют катионы, характеризующиеся электронной оболочкой типа инертного газа, то сила их поля определяется в первую очередь величинами заряда и радиуса. В связи с этим вполне понятно, что, например, тетрахлороауриат цезия

* Приравнивание разности энергий $E_2 - E_1$ теплоте образования, разумеется, представляет собой приближение. Оно было бы совершенно справедливо при абсолютном нуле.

$Cs[AuCl_4]$ значительно прочнее, чем $K[AuCl_4]$. Упругость пара хлора над $Cs[AuCl_4]$ достигает величины 1 *атм* лишь при 486° С.

Если же роль Me играют ионы с неблагородногазовыми оболочками, то основное значение приобретают поляризационные свойства. В этих случаях «расшатывание» комплексного ядра происходит в большей мере. Так, упругость пара хлора над $Ag[AuCl_4]$ достигает величины 1 *атм* уже при 294° С. Влияние природы катиона, таким образом, с качественной стороны понятно. Отмечавшийся уже Вернером самый факт упрочнения молекулы в результате комплексообразования, по-видимому, объясняется ослаблением односторонней поляризации координированных анионов центральным ионом.

В последнее время вопрос о термической устойчивости комплексных соединений получил дополнительное освещение в работах К. Б. Яцимирского [10].

От термической устойчивости комплексов, охватывающей явления распада на незаряженные составные части, следует отличать устойчивость комплексов в растворах. Соответствующие соотношения будут рассмотрены в главе IX.

5. О КОМПЛЕКСАХ ТИПА ПОЛИГАЛОГЕНИДОВ

На стр. 287 было указано, что одним из следствий использования в химии комплексных соединений поляризационных представлений явилась возможность истолкования механизма образования комплексов типа полигалогенидов.

Общеизвестно, что иод, малорастворимый в воде, хорошо растворяется в присутствии иодидов щелочных металлов, причем образуются соединения, простейшим представителем которых является KI_3. В водном растворе KI_3 диссоциирует согласно схеме:

$$KI_3 \rightleftarrows K^+ + I_3^-$$

Полигалогенидов известно довольно много. Так, можно указать на соединения $KICl_2$, $KIBr_2$, RbI_3, $RbBr_3$, $RbBrCl_2$, $RbIBr_2$, CsI_5, KI_7, а также на многочисленные соединения этого же типа, в которых роль катиона играют катионы органических оснований, а также комплексные катионы.

Как видно из только что приведенных примеров, комплексный анион может состоять или из одного галогена или из разных. Эти соединения, по-видимому, следует рассматривать как продукты присоединения молекул галогенов к ионам галогенов. Центральным ионом в подобных комплексах является анион галогена, около которого координированы молекулы того же самого или иного галогена. Возникновение подобных комплексных ионов можно качественно объяснить, учитывая поляризационное взаимодействие сочетающихся частиц.

Мы знаем, что поляризуемость иона иода весьма велика: $\alpha_{I^-} = 6{,}05 \cdot 10^{-24}$. С другой стороны, весьма большой является и поляризуемость молекулы I_2.

Сказанное делает понятным факт взаимной поляризации I^- и I_2 при их достаточном приближении друг к другу. По мере сближения этих частиц в каждой из них возникает значительный индуцированный диполь и благодаря взаимодействию этих диполей может возникнуть система, обладающая заметной величиной устойчивости даже в водном растворе.

Такой весьма простой подход может объяснить не только факт образования полигалогенидов, но и ряд характерных для этих соединений закономерностей. Так, исходя из поляризационного механизма, можно было бы ожидать (стр. 266), что термическая устойчивость полигалогенида тем больше, чем более слабым электрическим полем обладает связанный с ним катион. Поэтому понятно, что, как правило, полигалогениды цезия должны быть устойчивее полигалогенидов рубидия, в то время как эти последние должны быть устойчивее соответствующих солей калия и т. д. Совершенно естественной с этой точки зрения является значительная устойчивость полигалогенидов типа $[Ni(NH_3)_6](I_3)_2$ или $[N(C_2H_5)(CH_3)_3]I_9$, поскольку катионы в этих случаях обладают очень слабым полем вследствие их большого объема.

Точно так же естественной представляется нестойкость ионов полигалогенидов, связанных с катионами, обладающими электронной оболочкой неблагородногазового типа. Учитывая падение поляризуемости в ряду $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$ можно ожидать, что наиболее устойчивыми соединениями должны быть полииодиды, а наименее — полигалогениды, содержащие в своем составе фтор. Действительно, последние соединения неизвестны. Так как устойчивость подобных комплексов определяется взаимной поляризацией как координирующего иона, так и координируемой молекулы, то естественно ожидать наряду с падением устойчивости по ряду $[I^- \ldots I_2]$, $[I^- \ldots Br_2]$, $[I^- \ldots Cl_2]$, $[I^- \ldots F_2]$ также убывающей устойчивости в рядах типа $[I^- \ldots X_2]$, $[Br^- \ldots X_2]$, $[Cl^- \ldots X_2]$, $[F^- \ldots X_2]$.

Сопоставление имеющегося опытного материала показывает, что намеченные на основе поляризационных представлений закономерности в большинстве своем находятся в согласии с опытом. Число молекул, способных присоединиться к иону иода, может максимально достигнуть 4, причем образуются так называемые эннеаиодиды, содержащие комплексный ион $[I_9^-]$. Подобные эннеаиодиды известны в очень ограниченном числе и притом только для случая очень объемистых и обладающих слабым полем катионов. Разумеется, при очень тесном сближении иона галогена и молекулы галогена связь между ними, по характеру, приближается к гомеополярной, которую

можно рассматривать как предел поляризации. Во всяком случае известно, что при некоторых обстоятельствах может иметь место обмен электронов. Так, $Cs[ICl_2]$ при нагревании дает CsCl и ICl. С другой стороны, опыты с применением радиоактивных индикаторов показали, что ион иода и атомы иода, входящие в состав молекулы I_2, могут меняться ролями через посредство промежуточного образования полииодидного иона.

К полигалогенидам указанного типа, по-видимому, примыкают некоторые полисульфиды, полиселениды и т. п. *. Однако это требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Для полноты картины здесь необходимо еще указать на то, что существуют еще полигалогениды иного типа. В частности, речь здесь идет о производящихся от трехвалентного положительного иода комплексах состава $Me[ICl_4]$. Соли эти в водном растворе диссоциируют согласно схеме:

$$Me[ICl_4] \rightleftarrows Me^+ + [ICl_4]^-$$

Эти соединения формально можно рассматривать как продукты сочетания ICl_3 с хлоридами металлов типа MeCl. Они являются аналогами тетрахлороауриатов $Me[AuCl_4]$ и рационально должны быть называемы тетрахлороиодиатами металлов

Систематические исследования в области изучения продуктов взаимодействия галогенов с галогенидами металлоидов проводятся Я. А. Фиалковым и его сотрудниками. Как уже указывалось на стр. 241, Я. А. Фиалкову и А. А. Кузьменко [11] удалось, между прочим, установить структуру соединения состава PCl_6I; Я. А. Фиалковым высказано также предположение о существовании полигалогенидов, в которых координационным центром является положительный ион иода. Подобным соединением, по его мнению [12], можно считать кислоту состава $[I(I_2)]OH$, образующуюся в растворе при взаимодействии I_2 с ЮН.

6 ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА УЧЕНИИ О КОВАЛЕНТНОЙ (ГОМЕОПОЛЯРНОЙ) СВЯЗИ

Во введении к этой главе, посвященной рассмотрению природы сил комплексообразования, было отмечено, что существуют два предельных типа химической связи, а именно *гетерополярный* и *гомеополярный*. До сих пор мы рассматривали теоретические построения, в которых координативная связь расценивалась, как гетерополярная. Мы могли убедиться в том, что такой подход с добавлением поляризационных представлений дает очень много. Однако к координативной связи можно подойти и с другой стороны. Люис [13] создал представление об электронной паре, при посредстве которой и осуществляется гомеополярная связь.

* Очень важным примером полисоединений являются интерметаллические соединения типа Na_4Pb_9.

Он же впервые указал на то, что представление об электронной паре может быть применено и для объяснения механизма комплексообразования. Эти идеи были развиты Сиджвиком [14], который полагал, что координативная связь по существу есть частный случай гомеополярной связи, вообще характеризующейся возникновением электронной пары. В отличие от основной схемы Люиса, где каждый из соединяющихся компонентов предоставляет для пары по одному электрону, было принято, что при образовании координативной связи электронная пара предоставляется только одним компонентом, причем дающий компонент обозначается как *донор*, а принимающий как *акцептор*.

Движущей силой комплексообразования считалась при этом тенденция к образованию устойчивых электронных конфигураций типа благородных газов. Координационное число с этой точки зрения есть не что иное, как число возникающих таким путем неполярных связей.

Было показано, что на основе такого представления может быть истолковано множество комплексов, если только принять, что присоединяющиеся к центральному атому одновалентные кислотные остатки предоставляют ему только один электрон, в то время как насыщенная в обычном смысле, способная к самостоятельному существованию нейтральная молекула затрачивает по два электрона на неполярную связь. Так как при подобном сочетании происходит некоторый сдвиг центра тяжести отрицательных зарядов в сторону атома-акцептора, то последний должен приобрести избыток отрицательного заряда, в то время как донор должен становиться положительнее.

Исходя из господствовавших в 20-х годах XX в. модельных представлений, Сиджвик считал возможным представлять сочетание одновалентных кислотных остатков с центральным атомом как возникновение орбит, двигаясь по которым электроны охватывают ядра обоих взаимодействующих атомов. Для нейтральных молекул допускалось, что один из электронов связующей пары связан так же, как это принималось для одновалентных кислотных остатков («спаривание» электронов), между тем как второй мог в пределе перейти в единоличное обладание акцептора. Для частного случая комплексного иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ такое предельное представление приводит к структуре Co^{3-}, $6\overset{+}{N}H_3$.

Взяв число электронов, добавленных к центральному атому координированными компонентами, произведем добавление или вычитание числа электронов, отвечающего заряду комплексного иона в целом; сложив затем полученное число с порядковым номером центрального атома, получим число, обозначаемое как *эффективный номер* данного центрального атома.

В большинстве случаев (хотя далеко не всегда) получающийся таким образом эффективный атомный номер по величине равен атомному номеру одного из инертных газов. Так, для случая трехвалентного кобальта имеем:

$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ . . . $(4\cdot2)+2-1=9$; $9+27=36$ (Kr)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ . . . . . $(6\cdot2)-3=9$; $9+27=36$ (Kr)
$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ . . . . $(6\cdot2)-3=9$; $9+27=36$ (Kr)

Для четырехвалентной платины:

$K_2[PtCl_6]$ . . . . . $(6\cdot1)+2=8$; $8+78=86$ (Rn)
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ . . . . . $(6\cdot2)-4=8$; $8+78=86$ (Rn)
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ . . . . . $(2\cdot2)+4=8$; $8+78=86$ (Rn)

Таким образом, эффективный атомный номер Pt(IV) соответствует порядковому номеру радона.

Ненасыщенность соединений Pt(II) объясняется с рассматриваемой точки зрения тем, что в этом случае эффективный атомный номер равен 84. так что возможно присоединение еще двух электронов.

Однако, например, для хрома эффективный атомный номер не совпадает с порядковым номером инертного газа. Так, для $[CrEn_2Cl_2]Cl$ имеем $(4\cdot2)+2-1=9$; $9+24=33$.

Данная теория позволяет чисто формально охватить, на основе сделанного предположения о донорах и акцепторах, значительное число комплексных соединений, однако она мало дает для объяснения их разнообразных физических и химических свойств, например устойчивости, преимущественной склонности отдельных катионов к образованию аквосолей или аммиакатов, кислотных и основных свойств и т. п.

Ввиду этого указанная теория не имела успеха среди исследователей, занимавшихся детальным изучением химических свойств комплексных соединений.

Однако мы не можем оставлять ее без внимания хотя бы потому, что она все-таки подчеркивала бесспорно имеющее место наличие в координативной связи элементов гомеополярного характера. Рассматривая координативную связь как гетерополярную, мы пришли к необходимости учета взаимной поляризации соединяющихся частиц; согласно же воззрениям Фаянса предельным случаем взаимной поляризации является именно образование гомеополярной связи, характеризующейся наличием электронных пар. Эффективное пользование поляризационными представлениями упирается в трудности, связанные с учетом неоднородного поля ионов побочных подгрупп и вообще с изменением характера взаимодействия электронов в условиях очень большого приближения их друг к другу. Для преодоления этих затруднений при разрешении вопроса о взаимодействии частиц нужно прибегнуть к помощи волновой механики.

Как известно, волновая механика дала путь для понимания существа возникновения сил притяжения между частицами, хотя бы эти последние и не обладали противоположной полярностью, а также общие методы для теоретического вычисления энергии получающихся при этом систем. Мы здесь, разумеется, не можем входить в сколько-нибудь детальное рассмотрение соответствующих методов. Укажем лишь, что при большой степени приближения частиц друг к другу между ними возникают совершенно новые, не учитываемые в классической физике виды взаимодействия.

Эти виды взаимодействия обусловлены двойственной природой материальных частиц. Каждой частице с энергией E отвечает некоторый колебательный процесс с частотой колебаний, равной ν, причем

$$\nu=\frac{E}{h}$$

где h — константа Планка.

При движении частицы мы воспринимаем этот колебательный процесс как волну (*фазовая волна*). Частота ν не должна быть смешиваема с частотой планетарных электронов в модели Бора. Колебательные состояния отдельных частиц могут быть описаны с помощью уравнения Шредингера, дающего возможность вычислить допустимые значения энергии системы. Уравнение Шредингера может быть написано в форме

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)=0$$

где V — потенциальная энергия; E — полная энергия; m — масса частицы; h — константа Планка.

В этом уравнении ψ имеет значение комплексной амплитуды фазовой волны. Величина $|\psi|^2$ определяет вероятность нахождения электрона на некотором данном участке рассматриваемой системы. Если мы будем иметь дело с простейшей системой, состоящей из двух атомов водорода, то каждому атому, взятому в отдельности, соответствует свое собственное волновое уравнение для одного электрона (с тремя координатами). Общая система обоих атомов водорода может быть описана с помощью общего волнового уравнения для обоих электронов (с шестью координатами) *.

Приближенное решение этого общего волнового уравнения приводит к тому, что при каждом данном значении расстояния между ядрами системе могут соответствовать два состояния, характеризующиеся в нулевом приближении одинаковой энергией. Одно из этих состояний отвечает двум изолированным атомам водорода (молекула не образуется). Второе же состояние отвечает устойчивой молекуле H_2. Это раздвоение связано с тем, что система не изменится в том

* Ядро трактуется как неподвижный силовой центр.

случае, если поменяем местами электроны обоих атомов водорода. Возможность такой перестановки является следствием волновых свойств электрона и, в частности, его способности «просачиваться» через потенциальный барьер. За счет возможности перемены электронов местами возникает так называемое обменное или *квантово-механическое* взаимодействие, являющееся основой гомеополярной связи.

Силы, связывающие электроны с обоими ядрами, а также ядра друг с другом (т. е. преодолевающие их взаимное отталкивание), являются чисто электрическими силами. Соответствующие представления относятся к любой системе взаимодействующих частиц.

Отличие упомянутой выше системы (водородной) от большинства других состоит лишь в том, что для системы из двух атомов водорода действительно может быть проведено вычисление энергии системы, приводящее к результатам, находящимся в согласии с опытом.

Однако если строго количественные расчеты энергии сложных систем и не могут еще быть проведены, то все же волново-механическая трактовка ряда проблем химической связи приводит к важным качественным и даже полуколичественным результатам. Прежде всего, крайне важно, что таким путем было дано теоретическое обоснование идеи о том, что гомеополярная связь осуществляется посредством образования электронной пары. Такое спаривание электронов сопровождается компенсацией их противоположных спинов.

Согласно принципу Паули, в образовании гомеополярной связи могут принимать участие только электроны, не компенсированные другим электроном с антипараллельным спином. Взаимная компенсация спинов при замыкании электронной пары, однако, ни в коем случае не оправдывает высказывавшегося в свое время Люисом воззрения, согласно которому *причиной* взаимодействия нейтральных атомов являются действующие между ними магнитные силы. В действительности, силы химической связи являются электрическими силами кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами.

Поскольку волновая механика обосновала электронную пару Люиса, тем самым она подвела базу и под теорию Сиджвика, если не считать модельных представлений о движении электрона.

С точки зрения волновой механики явление координации можно толковать как взаимодействие между электронной парой координируемого заместителя и электронной оболочкой центрального иона, считаясь, разумеется, в то же время с взаимодействием электронов с соответствующими ядрами. Расчет требует знания энергетического состояния электронов оболочки центрального иона, а также электронной пары приближаемого компонента. Точные расчеты проведены быть не могут. Однако полуколичественные схематические подсчеты позволили получить ряд существенно важных результатов, касающихся относительной прочности неполярных связей, образуемых различными атомами, и углов между направлениями отдельных связей. Они также установили соотношения между квантовыми числами взаимодействующих электронов и числом и пространственным расположением возникающих электронных пар. Иными словами, в ряде случаев удалось, исследуя волновые уравнения взаимодействия центрального иона с координируемыми группами, вывести наиболее вероятные значения координационного числа, а также пространственное расположение координированных заместителей.

Отметим, что этот вывод был сделан без произвольных допущений Сиджвика относительно величины эффективного атомного номера лишь на основании (правда, весьма приближенного) волново-механического анализа «собственных функций» электронов. Чтобы иметь возможность хотя бы подойти к пониманию этих результатов, необходимо привести еще некоторые дополнительные данные.

На основе работ ряда исследователей химическая связь посредством электронной пары может быть охарактеризована следующим образом.

1. Электронная пара возникает за счет взаимодействия двух непарных электронов (по одному от каждого из взаимодействующих атомов).

2. В замкнувшейся электронной паре спины электронов расположены антипараллельно, так что они не могут обусловливать парамагнитной восприимчивости вещества.

3. Два электрона, образующие пару, не могут принимать участия в образовании дополнительных пар.

К этим правилам Паулинг [15] добавил еще три, основанные на анализе свойств собственных функций электронов, принимающих участие во взаимодействии. В данном случае речь идет о волновых функциях отдельных электронов, входящих в состав атома. Эти функции отражают распределение плотности электронного облака в пространстве. Паулинг исследует эти функции, пользуясь полярными координатами электрона; r, θ и φ (в начале координат находится ядро атома). Приводим эти правила.

а) Основные энергетические состояния каждой связи посредством электронной пары — это те состояния, в которых участвует по одной собственной функции от каждого из взаимодействующих атомов.

б) Из двух собственных функций с одинаковой зависимостью от r (расстояния) более прочную связь дает та, значение которой в направлении связи оказывается большим. Данная собственная функция имеет тенденцию образовать связь в направлении наибольшего значения функции.

в) Из двух собственных функций с одинаковой зависимостью от θ и φ более прочную связь образует функция с меньшим значением r, т. е. соответствующая более низкому энергетическому уровню атома.

Эти правила могут быть выведены в качестве следствий из основного волнового уравнения. Из них, в свою очередь, можно вывести дальнейшие важные следствия. Так, из правила «б» следует, что *p*-электроны образуют более прочные связи, чем *s*-электроны, и что связи, образованные *p*-электронами одного и того же атома, располагаются под прямым углом друг к другу.

Принципиальное значение волново-механической трактовки химической связи состоит не только в объяснении механизма гомеополярной связи, но и в том, что она объясняет возможность существования направленных валентных сил, непонятных с точки зрения электростатики. Кроме того, волново-механическая трактовка позволяет анализировать химическую связь и ее свойства, исходя из свойств электронов, принимающих участие в образовании пары. Конкретно при этом речь идет об анализе собственных функций, отвечающих *s*, *p*, *d* и *f*-электронам взаимодействующих систем атомов в зависимости от координат.

Рассмотрим соответствующие соотношения несколько подробнее. Элементы первого периода Менделеевской системы, в частности водород, могут образовать связи только за счет 1*s*-электрона. Во втором периоде (Li—Ne) в образовании связей могут принимать участие 2*s* и 2*p*-электроны. В третьем периоде (Na—Ar) — 3*s* и 3*p*-электроны. Во многих случаях (например PF_5) можно предположить участие в образовании связей также 3*d*-электронов. Что касается элементов «вставных декад» (Sc — Ni и т. п.), то тут имеются неполностью занятые 3*d*-, 4*d*- и 5*d*-ячейки, которые также принимают участие в образовании связей наряду с *s*- и *p*-ячейками следующего квантового уровня. У этих «переходных» элементов *d*-ячейки ($n - 1$) оболочки характеризуются примерно той же энергией, что и *s*- и *p*-ячейки *n* (внешней) оболочки. Между тем, как уже было упомянуто, приближенные волново-механические расчеты позволяют характеризовать связи, образованные при участии разных ячеек центральных атомов с точки зрения их прочности, углового распределения и геометрического расположения в пространстве. Если принять прочность связей, образуемых за счет *s*-ячеек, за единицу, то связи за счет *p*-ячеек при прочих равных условиях характеризуются относительной прочностью 1,732. Значительно более прочными оказываются так называемые «гибридные» связи, т. е. такие связи, в которых каждая присоединенная к данному атому группа удерживается не при посредстве одной дискретной ячейки, но при помощи всех ячеек, принимающих участие в образовании данного соединения. При этом все связи «выравниваются» и если присоединенные группы одинаковы, то в закреплении каждой из них в равной доле участвуют все вовлеченные в образование связей ячейки. В качестве примера таких гибридных связей можно привести связи, образуемые четырехвалентным углеродом. Атом углерода в основном состоянии может быть изображен формулой $1s^2 2s^2 2p^2$. На втором уровне он заключает два спаренных в одной ячейке 2*s*-электрона и два непарных 2*p*-электрона. 2*p*-Электроны не спарены, так как в соответствии с правилом Гунда в пределах каждой подгруппы относящиеся к ней электроны стремятся заполнить максимальное число квантовых ячеек. Такой атом углерода может образовать только две простые связи или одну двойную связь. Следовательно, атом углерода в основном состоянии двухвалентен. Если сообщить атому углерода 96,4 *кал* (считая на *г-атом*), то он перейдет из основного состояния в возбужденное, выражаемое формулой $1s^2 2s 2p^3$. В этом состоянии атом углерода обладает уже четырьмя непарными электронами и может образовать четыре связи (размыкание 2*s*-пары). Казалось бы, такой атом мог бы образовать одну более слабую связь за счет *s*-ячейки и три более прочные связи за счет *p*-ячеек. Анализ собственных функций, отвечающих электронам, занимающим соответствующие ячейки, показывает, однако, что энергетически значительно более выгодным является образование четырех «гибридных» эквивалентных связей, направленных к вершинам тетраэдра, центр которого занят данным атомом углерода. Такие гибридные связи обозначаются как sp^3-связи. Их относительная прочность в упомянутой выше шкале равна 2.

Этот пример знакомит не только с понятием гибридизации связей, но также с тем, что при исследовании вопроса о числе возможных электронных пар нельзя ограничиваться лишь основным состоянием атома. Часто нужно считаться также с возбужденными состояниями. Наиболее прочные гибридные связи образуются при участии *d*-ячеек. Так, связь, образованная при участии одной *d*-, одной *s*- и двух *p*-ячеек (dsp^2), характеризуется прочностью 2,694, а связь за счет двух *d*-, одной *s*- и трех *p*-ячеек (d^2sp^3) — 2,923. Наряду с указанным числовым выражением относительной прочности разных связей, приближенный анализ собственных функций позволяет подойти и к их геометрической характеристике. *s*-Связи не имеют преимущественной направленности. *p*-Связи, образуемые данным атомом, располагаются под прямым углом друг к другу. sp^3-Связи, как уже было указано, характеризуются тетраэдрическим расположением. Что касается dsp^2 и d^2sp^3-связей, то для первой из них характерно плоскостное, а для второй — октаэдрическое расположение присоединенных к данному центральному атому групп. Упомянутые dsp^2- и d^2sp^3-связи также являются характерным примером гибридных связей.

Из сказанного вытекает, что знакомство с числом и характером ячеек, которые могут быть использованы данным атомом для образования связей в сочетании с сопоставлением прочности могущих возникнуть связей дает возможность подойти к определению как координационного числа данного комплексообразователя, так и геометрической конфигурации образующегося комплекса.

Наиболее типичными комплексообразователями с рассматриваемой точки зрения должны быть элементы с незаполненными

d-ячейками. Это в основном соответствует данным опыта. Остановимся на производных никеля, кобальта, хрома, палладия, платины и иридия. Электронные формулы атомов этих элементов имеют следующий вид:

Ni . . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Co . . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

Cr . . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$

Pd . . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}$

Pt . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s$

Ir . . . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$

В соответствии с правилом Гунда атом никеля в основном состоянии имеет два непарных d-электрона, атом кобальта — три, атом хрома — шесть (пять $3d$ и один $4s$), атом палладия — ни одного, атом платины — два (один $5d$ и один $6s$), атом иридия — три. Проявление иных значений ковалентности связано с переходом в возбужденное состояние. Для переходных элементов значения энергии возбуждения относительно невелики. Это последнее обстоятельство не дает возможности с уверенностью решать вопрос о том, какие электроны будут принимать участие во взаимодействии атомов данных элементов с другими атомами, при посредстве которых осуществляется комплексообразование.

Если предположить, что атомы никеля или платины будут вступать в реакцию в основном состоянии, то в первую очередь должны были бы реагировать два $3d$-электрона никеля и один $5d$- и один $6s$-электрон платины. В случае палладия безусловно должно иметь место возбуждение с переходом в состояние $4d^9 5s$ (более вероятно) или $4d^9 5p$ (менее вероятно). Нельзя исключить возможность подобных перегруппировок и в электронных системах платины и никеля. Однако как бы то ни было в образовании первичных связей («главные» валентности) принимают участие d-ячейки предпоследнего слоя и s (или p)-ячейки внешнего слоя. Так как образующиеся при этом две отдельные связи менее прочны, чем гибридные связи dsp^2 (или d^2p^2), то проявляются еще две «побочные» валентности за счет вакантных ячеек наружного слоя. То, что при этом используются только две p-ячейки, а не все три, имеющиеся в наличии, объясняют опять-таки энергетическими факторами. Так, согласно упоминавшимся приближенным расчетам, гибридные dsp^2-связи энергетически выгоднее dsp^3-связей. Пяти эквивалентных dsp^3-связей образоваться не может *.

Так представляют себе образование комплексных соединений двухвалентных никеля, палладия и платины с точки зрения учения

* Однако слабая пятая связь в дополнение к четырем эквивалентным dsp^2-связям образоваться может.

о ковалентной связи. Переход этих соединений в производные четырехвалентных элементов связан с размыканием еще одной пары электронов, занимающей d-ячейку. В случае платины этот процесс заключается в размыкании еще одной пары в $5d$-ячейке с переходом одного из электронов на $6p$-уровень и последующей гибридизацией связей (d^2sp^3). В случае палладия и особенно никеля этот процесс идет много труднее (ср. стр. 396 и сл.).

У кобальта и иридия, возможно, проявление главной валентности, равной трем, обусловлено образованием пар за счет двух неспаренных d-электронов и одного s-электрона внешнего уровня *. Для проявления побочной валентности используются три наружные p-ячейки с последующей гибридизацией (d^2sp^3). Что касается атома хрома, то при проявлении валентности, равной шести, он использует для образования простых или двойных связей все шесть непарных электронов. При проявлении более низких значений главной валентности (например, равной трем), естественно, используется только часть непарных электронов. Судя по свойствам комплексных производных трехвалентного хрома, и в данном случае вероятно образование связей d^2sp^3.

В дополнение к сказанному ранее (стр. 299) надо указать, что если в образовании связи участвуют три d-собственных функции, то более устойчивым оказывается тетраэдрическое расположение.

Рассмотренная в этом разделе трактовка механизма координации в значительной мере исходит от Паулинга. В ней основная роль отводится особенностям структуры электронных оболочек атомов-комплексообразователей. Именно свойства атома-комплексообразователя определяют и величину координационного числа и геометрическую конфигурацию комплекса. Такой подход оправдывается опытом применительно к наиболее типичным комплексообразователям, для которых, действительно, и величина координационного числа и геометрическая конфигурация не зависят от природы лигандов. Он является полезным с точки зрения дальнейшего развития стереохимии комплексов, ибо он позволяет заранее предвидеть (в отличие от классической координационной теории и электростатически-поляризационных представлений) **, какие элементы могут, при наличии к. ч. 4, дать тетраэдрическую или плоскостную конфигурацию. С точки зрения данного подхода плоскостная конфигурация должна быть характерна только для элементов, которые могут образовать

* Это только один из мыслимых вариантов. Вместо этого может быть также образование пар за счет одного неспаренного d-электрона и двух s-электронов внешнего уровня.

** В 1946 г. Б. В. Некрасов [16] показал, что при учете дисперсионного взаимодействия между лигандами можно и независимо от теории направленных валентностей оценить причины возникновения и условия устойчивости как тетраэдрической, так и квадратной конфигурации.

dsp^2 или d^2p^2-связи. Ионы же с заполненными d-оболочками, например Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^+, Ag^+, Au^+, могут образовывать связи лишь с участием s- или p-электронов, т. е. не должны давать плоско конфигурированных комплексов с к. ч. 4. Имеющийся пока экспериментальный материал как будто находится в согласии со сделанными выводами. Комплексы, для которых оправдывается указанный подход, относятся к категории тех, у которых связь центральный ион — лиганд является преобладающе ковалентной. В общем случае указанный подход, разумеется, не может быть справедлив, так как мы знаем много случаев, когда и величина координационного числа, проявляемого данным комплексообразователем, и геометрическая конфигурация зависят от природы присоединенных лигандов.

Это влияние лигандов может сводиться как к пространственным факторам, уже рассмотренным выше, так и к степени «ионности» или «ковалентности» связи центральный атом—лиганд.

Этот второй фактор имеет большое значение для понимания ряда свойств комплексных соединений, и поэтому остановимся на его рассмотрении более подробно.

Степень полярности связи зависит от степени «химической противоположности» реагирующих элементов. Чем резче эта противоположность, тем большую роль в связи будет играть «ионная компонента», а при обратном положении — ковалентная (гомеополярная). Эту «химическую противоположность» можно приближенно характеризовать разными способами. Паулинг и его школа развили понятие о так называемой электроотрицательности атомов и групп атомов. Под этим термином подразумевается притяжение нейтрального атома в молекуле к электронам. Численное значение электроотрицательности может быть найдено из термохимических данных. Мулликен [17] выражает электроотрицательность как среднее арифметическое величин энергии ионизации и сродства к электрону. Исходя из этого определения, электроотрицательность галогенов, выраженная в электрон-вольтах, соответственно равна:

F	10,74	Br	7,65
Cl	8,38	I	6,9

Паулинг выражает электроотрицательность не в электрон-вольтах, а в некоторых условных единицах. Для галогенов, благодаря большей степени точности исходных данных, относительные значения электроотрицательности близки к достоверным. Для большинства других атомов значения менее точны. Приводим шкалу электроотрицательности ряда химических элементов, заимствованную у Паулинга (см. табл. 11, стр. 304). Эти величины представляют собой довольно грубое приближение к характеристике искомой величины, так как величина электроотрицательности элемента несомненно зависит как от его валентного состояния, так и от природы атомов или групп атомов, с которыми данный атом соединен в составе молекулы или иона *.

Несмотря на указанные недостатки данных по электроотрицательности атомов, можно считать вполне логичным и естественным соображение о том, что чем ближе друг к другу значения электроотрицательности центрального атома и того атома лиганда, при посредстве которого происходит прикрепление, тем «ковалентнее» должна быть связь. Наоборот, чем больше разность значений электроотрицательности соединяющихся атомов, тем больше вероятность ионной (гетерополярной) связи. Можно установить зависимость (правда, очень приблизительную) между разностью электроотрицательностей и выражаемой в процентах степенью «ионности» (а следовательно, и ковалентности) различных связей. Без претензии на строго количественное выражение, можно во всяком случае сказать, что связи металл — фтор в основном являются ионными, а по мере перехода от фтора к иоду растет степень ковалентности связи. Если принять, что электроотрицательность платины в единицах приведенной выше шкалы лежит между 2,0 и 2,3, то сравнение этой величины с данными для других элементов сразу же показывает, что ковалентность связи растет в ряду F^- — I^-. Наряду с этим можно видеть, что связи Pt — P и Pt — S также являются преобладающе ковалентными. Однако на примере связи Pt — N мы сталкиваемся с уже упоминавшимися выше недостатками шкалы электроотрицательности, так как характер связи Pt — NH_3 и Pt — NO_2^- резко различается между собой. Это означает, что электроотрицательность азота в NH_3 и NO_2^- заметно неодинакова, причем в группе NO_2^- она очевидно должна быть значительно меньше (связь более ковалентна).

Б. В. Некрасов [18] вместо величины «электроотрицательности» пользуется для аналогичных целей величиной «электросродства», определяемого им как «энергия притяжения данным атомом связующих электронов». Значение электросродства в указанном смысле зависит от структурного типа молекулы и является для одного и того же элемента переменной величиной.

Построенная Б. В. Некрасовым шкала электросродства для наиболее обычных валентностей элементов в общем хорошо совпадает со шкалой электроотрицательности. Это особенно наглядно выступает, если сравнивать значения электросродства и электроотрицательности, выраженные по отношению к водороду, принятому за единицу.

Приводим шкалу электросродства по Б. В. Некрасову (табл. 11).

---

* Приближенная поправка на изменение валентного состояния может быть сделана с учетом формального заряда соответствующего атома.

Таблица 11

Шкала электросродства (для наиболее обычных валентностей элементов)

Шкала электроотрицательности	Шкала электросродства: абсолютная (ккал/г-атом)	Шкала электросродства: элемент	Шкала электросродства: водородная ($E_H = 1{,}00$)	Приведенная шкала электроотрицательности ($E_H = 1{,}0$)	Шкала электроотрицательности	Шкала электросродства: абсолютная (ккал/г-атом)	Шкала электросродства: элемент	Шкала электросродства: водородная ($E_H = 1{,}00$)	Приведенная шкала электроотрицательности ($E_H = 1{,}0$)
0,7	89	Cs	0,29	0,3	1,8	304	Cs	0,97	0,9
0,8	96	Rb	0,31	0,4	2,1	312	H	1,00	1,0
0,8	100	K	0,32	0,4	2,1	341	Te	1,09	1,0
0,9	115	Ba	0,37	0,4	2,0	342	As	1 10	1,0
0,9	118	Na	0,38	0,4	2,1	354	P	1,13	1,0
1,0	124	Li	0,40	0,5	2,5	370	C	1,19	1,2
1,0	127	Sr	0,41	0,5	2,4	383	Se	1,23	1,1
1,0	136	Ca	0,44	0,5	2,4	386	I	1,24	1,1
1,2	173	Mg	0,55	0,6	2,5	405	S	1,30	1,2
1,5	209	Be	0,67	0,7	2,8	426	Br	1,37	1,3
1,5	218	Al	0,70	0,7	3,0	446	Cl	1,43	1,4
1,7	234	Sn	0,75	0,8	3,0	535	N	1,71	1,4
1,8	259	Si	0,83	0,9	3,5	635	O	2,03	1,7
2,0	290	B	0,93	1,0	4,0	721	F	2,31	1,9

Исходя из приведенных значений электросродства (E_A и E_B), полярность p (степень «ионности») валентной связи в молекуле AB_X может быть вычислена по уравнению

$$p_{AB} = \beta \frac{E_B - E_A}{E_B + E_A}$$

где β — кратность связи.

Наряду с использованием величин электроотрицательности или электросродства для качественного суждения о преобладании в конкретном случае ионной или ковалентной связи, можно исходить также из значений электродных или ионизационных потенциалов. Речь идет об оценке степени возможного окислительно-восстановительного взаимодействия между центральным ионом и координированными лигандами. Для примера рассмотрим взаимодействие между ионами Pt^{2+} и ионами галогенов.

Как известно, нормальные окислительно-восстановительные потенциалы галогенов соответственно равны 2,85 *в* для системы $F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$, 1,36 *в* для хлорной системы, 1,08 *в* для бромной и 0,54 *в* для иодной. С другой стороны, нормальный электродный потенциал системы $Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$ может быть оценен в 1,2 *в* (Латимер [19]).

Располагая этими данными, можно рассчитать константы равновесия для систем:

$$Pt^{2+} + 2X^- \rightleftarrows Pt^0 + X_2$$

$$K = \frac{[X_2]}{[Pt^{2+}][X^-]^2} \; *$$

Если принять $[X^-] = 1$, то получаются следующие значения для K:

При $X = F^-$ . . . $K \approx 10^{-55}$ При $X = Br^-$ . . . $K = 10^4$

» $X = Cl^-$ . . . $K = 10^{-5}$ » $X = I^-$ . . . $K = 10^{22}$

Эти данные показывают, что ионы Pt^{2+} и F^- могут сосуществовать друг с другом без сколько-нибудь заметного окислительно-восстановительного взаимодействия, между тем как система из *ионов* Pt^{2+} и I^- должна была бы в основном превратиться в систему из металлической платины и молекулярного иода. То, что это на самом деле происходит лишь в очень слабой мере, показывает, что связи в PtI_2 и $[PtI_4]^{2-}$ преобладающе ковалентные. Связи Pt — Br^- и Pt — Cl^- занимают промежуточное положение.

Подобного же рода ориентировочные оценки могут быть сделаны для комбинаций разных металлов с разными анионами, для которых известны величины нормальных потенциалов. Подобное рассмотрение также приводит к выводу, что связи металл — фтор должны быть в основном ионными, а связи металл — иод могут быть таковыми лишь при условии, что электродный потенциал металла будет много ниже, чем 0,54 *в*.

Указанный способ расчета дает возможность оценить степень окислительно-восстановительного взаимодействия *гидратированных* ионов металла и *гидратированных* анионов.

Получаемые результаты до известной степени характеризуют связь в условиях водного раствора.

Оценить таким же способом взаимодействие металла с нейтральными лигандами не представляется возможным из-за отсутствия значений электродных потенциалов типа $NH_3 - e \rightleftarrows NH_3^+$. Однако возможно для качественной оценки использовать значения ионизационных потенциалов. Действительно, мы располагаем соответствующими значениями как для металлов, так и для нейтральных лигандов. Можно полагать, что если энергия ионизации металла намного превышает величину энергии ионизации нейтрального лиганда (или сродство к электрону координированного аниона), то налицо будут условия, благоприятствующие образованию связей с большой долей ковалентности. Приводим (табл. 12) энергии ионизации нейтральных молекул, заимствованные из книги Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [20].

Приведенные в табл. 12 значения характеризуют легкость отрыва электрона от указанных молекул.

Если потенциал ионизации металла много меньше, чем соответствующая величина для нейтрального лиганда, то электронная пара лиганда, с помощью которой осуществляется комплексообразование, останется в основном в обладании

* Этот расчет справедлив для случая, когда в растворе присутствует металлическая платина.

Таблица 12

Потенциалы ионизации молекул (в ккал/моль)

Молекула	Потенциал ионизации	Молекула	Потенциал ионизации
H_2O	289	CH_3NH_2	226
CH_3OH	249	$(CH_3)_2NH$	221
C_2H_5OH	247	$(CH_3)_3N$	217
$(C_2H_5)_2O$	235	CH_2O	250
H_2S	240	CH_3COH	235
C_2H_5SH	224	$(CH_3)_2CO$	233
$(C_2H_5)_2S$	214	$CH_3CH{=}CH_2$	225
NH_3	249	C_6H_6	212

лиганда, и в связи будет преобладать ионно-дипольный характер. Если же потенциал ионизации металла резко превышает соответствующую величину для лиганда, то повышается вероятность перетягивания электронного облака к электронной системе металла, что будет иметь следствием усиление степени ковалентности связи.

При пересчете приведенных в табл. 12 значений энергии ионизации в электрон-вольты получается, что потенциал ионизации H_2O составляет 12,6, а NH_3 10,8 *эв*. Сопоставление этих цифр с величинами потенциалов ионизации щелочных металлов (от 3,87 *эв* для цезия до 5,36 *эв* для лития) показывает, что эти последние должны давать только ионно-дипольные связи. Из элементов главной подгруппы 2-й группы периодической системы лишь у бериллия и (в меньшей степени) магния может уже играть роль ковалентная связь. У трехвалентных элементов степень ковалентности связи уже сильно увеличивается, особенно за счет большой величины третьего потенциала ионизации.

Ориентировочная оценка характера связи металл — лиганд с помощью значений электродных потенциалов и потенциалов ионизации основана на рассмотрении окислительно-восстановительного взаимодействия готовых ионов металла (в соответствующем валентном состоянии) с лигандами.

При таком подходе мы не задаемся вопросом об образовании этих готовых ионов, а рассматриваем, что было бы, если бы из них было построено соединение. Можно не ограничивать себя таким односторонним подходом и рассматривать процесс образования соединения из реальных исходных веществ. В случае галогенидов металлов такими исходными веществами являются, например, твердый металл и газообразный галоген в виде молекул X_2.

Процесс образования твердого галогенида может быть рассмотрен с помощью известного цикла Борна — Габера. Для этого мы *сублимируем* 1 *моль* металла, затрачивая на это теплоту сублимации S_{Me}, *ионизуем* газообразный металл до соответствующего валентного состояния, затрачивая энергию ионизации I_{Me}, *разрываем* молекулу галогена X_2, затрачивая энергию диссоциации D_{X_2}, *присоединяем* электроны к атомам галогена, *выигрывая* энергию сродства к электрону F_X и, наконец, *соединяем* положительные и отрицательные ионы, выигрывая при этом энергию решетки $E_{реш}$. Баланс указанных величин дает нам теплоту образования соединения Q. Для конкретного случая хлоридов двухвалентных металлов указанный энергетический цикл будет:

$$Q = -S_{Me} - I^{II}_{Me} - D_{Cl_2} + 2F_{Cl} + E_{реш}$$

В этом выражении $I^{''}_{Me}$ — суммарный потенциал ионизации (до двухвалентного состояния). $E_{реш}$ можно вычислять по уравнению А. Ф. Капустинского [21], которое, как известно, позволяет с удовлетворительной точностью получать значения энергии решетки для типичных ионных кристаллов.

Уравнение Капустинского имеет вид

$$E_{реш} = 287{,}2\,\frac{\nu_к \nu_a \varepsilon_a}{r_к + r_a}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_к + r_a}\right)$$

где $\nu_к$ и ν_a — валентности катиона и аниона;
$r_к$ и r_a — радиусы катиона и аниона;
ε_a — число ионов в молекуле.

Для таких хлоридов, как $CaCl_2$ и $BaCl_2$, энергия решетки вычисляется равной соответственно 528 и 474 *ккал*. Для теплоты образования вычисляются значения 96 *ккал/г-экв* и 102 *ккал/г-экв*, которые находятся в хорошем согласии с опытными термохимическими данными. Однако, если мы будем таким же образом рассчитывать значения энергии решетки для солей, образованных из ионов неблагородногазовой структуры, то для Q получаются значения, сильно расходящиеся с опытом, причем степень отклонения может в некоторой мере служить мерилом отступления от ионной связи. Эти отступления связаны с тем, что для неблагородногазовых ионов затрата энергии на образование иона $\left(-S_{Me} \text{ и } -I^{n}_{Me}\right)$ гораздо больше, чем для благородногазовых ионов при равном заряде и радиусе (табл. 13).

Так, для $CdCl_2$ энергия решетки (по уравнению А. Ф. Капустинского) равна 533 *ккал*. Для теплоты образования Q мы с помощью цикла находим 30 *ккал/моль*, в то время как опыт дает 93 *ккал/моль*. В данном случае наблюдается сильное расхождение вычисленного и найденного значений теплоты образования, свидетельствующее о заметном отклонении от чисто ионной связи. Еще гораздо более сильное отклонение получаем при попытке соответствующего вычисления для $PtCl_2$. В этом случае вычисление имеет совершенно ориентировочный характер, так как необходимые для расчета величины второго потенциала ионизации платины, а также радиуса иона Pt^{2+} экспериментально не определены и могут быть лишь приблизительно оценены. Второй потенциал ионизации платины принят равным 21,3 *в*. Эта цифра получена, исходя из того, что для никеля и палладия $\frac{I''}{I'} = 2{,}4$. Что касается радиуса иона Pt^{2+}, то его величина оценена, исходя из отношения значений атомного и ионного радиуса для никеля. Таким путем, находим $r_{Pt^{2+}} = 0{,}87$ Å.

Имея соответствующие исходные данные, получаем теплоту образования газообразного иона Pt^{2+}, равной 825 *ккал*, а энергию решетки по уравнению Капустинского, равной 559 *ккал*. Для теплоты образования 1 *моль* $PtCl_2$ тем самым вычисляем сильно отрицательное значение, равное ~ -150 *ккал*. Опытное значение равно 34 *ккал*. Очевидно, что хотя *готовые* гидратированные ионы Pt^{2+} и Cl^- могут сосуществовать друг с другом, ионная связь энергетически невыгодна, и резко преобладает более «экономная» ковалентная связь. Этот вывод хорошо согласуется с данными по стереохимии платины и с далее рассматриваемыми магнитными данными.

Считаем полезным привести заимствованные у К. Б. Яцимирского данные по теплотам образования газообразных ионов ряда металлов. Из табл. 13 видно, что, например, из двухвалентных ионов особенно трудно образуются ионы платины, палладия, меди, ртути, никеля, бериллия.

К. Б. Яцимирский сделал интересную попытку количественно оценивать «долю» ионной и ковалентной связи в отдельных конкретных случаях. Он применил для этого несколько видоизмененное уравнение, выведенное впервые Уоллом [22] на основе уравнения Шредингера.

Таблица 13

Теплоты образования некоторых газообразных ионов (по К. Б. Яцимирскому)

Ион	Теплота сублимации элемента, *ккал*	Энергия ионизации, *ккал*	Сумма, *ккал*
Li^+	—36,44	—123,8	—160,24
Na^+	—25,95	—118	—144
K^+	—21,52	— 99,65	—121,17
Rb^+	—17,6	—95,9	—113,5
Cs^+	—17,4	—89,4	—106,8
Cu^+	—81,53	—177,4	—258,9
Cu^{2+}	—81,53	—643,2	—724,7
Ag^+	—69,12	—173,96	—243,08
Au^+	—90,49	—211,97	—302,46
Be^{2+}	—75,00	—631,8	—706
Mg^{2+}	—35,91	—520,78	—556,69
Ca^{2+}	—39,7	—412,93	—452,6
Sr^{2+}	~ —30	—383,69	—413,7
Ba^{2+}	—39,4	—348,25	—387,7
Zn^{2+}	—31,19	—628,16	—659,35
Cd^{2+}	—26,75	—594,74	—621,49
Hg^{2+}	—14,54	—670,3	—684,8
Cr^{2+}	—89,47	—537	—626,47
Cr^{3+}	—89,47	—1172	—1261,47
Mn^{2+}	—68,71	—531,6	—600,3
Fe^{2+}	—96,68	—553,2	—649,9
Co^{2+}	—94	—580	—674
Ni^{2+}	—91	—593	—684
Pd^{2+}	—110	—649	—759
Pt^{2+}	—127,5	—697	~ —825 (вычислено автором)
Al^{3+}	—67,5	—1223,6	—1291,1
Sc^{3+}	—70	—1018	—1088
Si^{4+}	—85	—2368,2	—2453,2

Уравнение это имеет вид

$$W = W_i \frac{b^2}{1-2b} (W_c - W_i)$$

где W — энергия реальной системы;
W_i — энергия ионной формы соединения;
W_c — энергия ковалентной формы соединения; *
b — доля ковалентной связи;
$1-b$ — доля ионной связи.

* Под W_i и W_c подразумеваются не энергии решетки сосуществующих форм, а те энергии, которые имела бы решетка в случае чисто ионной или чисто ковалентной связи.

Это уравнение было успешно применено как для вычисления энергии решетки солей металлов побочных подгрупп периодической системы, так и для вычисления энергии образования газообразных комплексных ионов. В первом случае W, W_i и W_c соответствуют величинам энергии решетки реальной соли, энергии гипотетической ионной решетки и энергии гипотетической ковалентной решетки, а во втором — вместо энергии решетки речь идет о величинах энергии образования реального комплексного иона и об энергии образования, вычисленной в предположении наличия только ионной или только ковалентной структуры. Энергия ионной решетки W_i вычислялась по уравнению Капустинского. Энергия «ковалентной» решетки, как показал Яцимирский, может быть представлена уравнением типа

$$W_c = I + {}^1/_2 D_{Me-Me} - F + {}^1/_2 D_{X-X}$$

где I — потенциал ионизации металла;
D_{Me-Me} — энергия связи между атомами металла;
D_{X-X} — энергия связи между атомами X в молекуле X_2;
F — сродство атома (группы) X к электрону.

Значения D_{X-X} и D_{Me-Me} были оценены на основании экспериментальных данных и некоторых теоретических соображений.

Величина b была найдена путем вычисления для нескольких солей энергии решетки по Борну — Габеру с последующей подстановкой найденных значений в уравнение Яцимирского — Уолла. Имея W, W_i и W_c, можно было получить для b полуэмпирическую зависимость, выражаемую уравнением:

$$b = 0{,}5 + 0{,}002\,(W_c - W_i)$$

При $W_c = W_i$ $b = 0{,}5$ (в этом случае связь наполовину ионная, наполовину ковалентная).

Выражая $W_c - W_i$ через b, Яцимирский окончательно получил уравнения:

$$W = W_i + 250b^2 \quad \text{и} \quad W = W_i + 250\,[0{,}5 + 0{,}002\,(W_c - W_i)]^2$$

С помощью последнего уравнения были вычислены энергии решетки 50 солей двухвалентных металлов, относящихся к числу галогенидов, роданидов, цианидов, нитратов и формиатов, а также энергии решетки гидроокисей.

Вычисленные таким образом значения хорошо совпадают со значениями, найденными при помощи цикла Борна — Габера.

Приводим найденные Яцимирским значения b для галогенидов ртути и кадмия. Параллельно приводим соответствующие значения, рассчитанные по формуле Некрасова, исходя из значений электросродства (табл. 14).

Таблица 14

Значения доли ковалентной связи для галогенидов ртути и кадмия

Соль	Значение b по Яцимирскому	Значение b по Некрасову	Соль	Значение b по Яцимирскому	Значение b по Некрасову
HgF_2	0,41	0,46	CdF_2	0,27	0,42
$HgCl_2$	0,60	0,65	$CdCl_2$	0,46	0,61
$HgBr_2$	0,64	0,67	$CdBr_2$	0,50	0,63
HgI_2	0,72	0,72	CdI_2	0,58	0,67

Из табл. 14 видно, что для соединений ртути оба способа расчета дают хорошо совпадающие результаты. Для соединений кадмия расхождение абсолютных величин значительно больше.

Относительно расчета энергии образования газообразных комплексных ионов по Яцимирскому см. соответствующую оригинальную литературу.

Мы довольно подробно остановились на расчетных оценках степени «ионности» или «ковалентности» координативной связи. Этот вопрос представляется важным потому, что степень полярности связи определяет ряд свойств комплексных соединений. Степень полярности связи теснейшим образом связана с термической устойчивостью комплексных соединений, с их устойчивостью в водном растворе, с *транс*-влиянием и т. д. Относительно связи степени полярности с термической устойчивостью речь уже шла на стр. 289. Там явление трактовалось в терминах поляризационных представлений, но следует иметь в виду, что то, что там упрощенно называлось «энергией взаимной поляризации катиона и аниона», по существу является всей некулоновской долей энергии связи.

Что касается устойчивости комплексов в растворах, то при обсуждении этого вопроса нужно считаться не только с взаимодействием составных частей комплекса друг с другом, но и с их взаимодействием с растворителем *.

Если взять для примера класс ацидокомплексов, то нам известно, что одни металлы (и прежде всего такие, ионы которых обладают оболочкой типа инертного газа) дают устойчивые в растворе фторокомплексы и малоустойчивые иодокомплексы, в то время как другие (платина, палладий, ртуть, золото и т. п.) образуют устойчивые иодокомплексы, а прочность связи металла с другими галогенами падает по мере уменьшения атомного веса галогена.

Согласно представлениям Чатта, Арланда [23] и некоторых других авторов, рост прочности связи с увеличением атомного веса галогена находится в связи с тенденцией соответствующих центральных атомов к образованию дативных π-связей с координированными лигандами.

Вторым признаком металлов, для которых иодокомплексы в растворе характеризуются наибольшей устойчивостью, является большая величина энергии образования газообразного иона, которая, судя по отрывочным имеющимся данным, далеко не компенсируется обратной по знаку энергией гидратации.

Для этих металлов состояние «иона» в растворе нехарактерно, и подобные ионы стремятся присоединить к себе лиганды, характеризующиеся малым сродством к электрону (восстановительными свойствами), чтобы за счет перетягивания электронного облака частично скомпенсировать затрату энергии на образование иона.

* Это обстоятельство было в особенности подчеркнуто И. А. Казарновским.

При этом (окислительно-восстановительном) взаимодействии центрального иона с лигандом естественно растет степень коналентности (ср. стр. 304 и сл.). Следует отметить, что металлы типа платины, палладия, ртути характеризуются высокими значениями электродных потенциалов. Из сказанного следует, что устойчивость в растворе производных упомянутых металлов увеличивается по мере повышения степени ковалентности связи металл — лиганд, а эта последняя растет с возрастанием электродного потенциала и потенциала ионизации металла и с уменьшением сродства к электрону лиганда.

Значение степени ковалентности связи для объяснения явления *транс*-влияния будет рассмотрено в главе VIII.

Остановимся вкратце на экспериментальных методах, которые позволяют подойти к решению вопроса, является ли связь в отдельных интересующих нас случаях в основном ионной или ковалентной.

Экспериментальные методы основаны на сравнении какого-нибудь измеримого свойства компонентов комплекса до и после комплексообразования. По природе своей эти методы являются качественными.

В известных работах Фаянса [24] в качестве измеряемого свойства была использована рефракция. Было показано закономерное уменьшение рефракции кислорода и хлора в ряде окислов и хлоридов, происходящее под влиянием поля положительного иона благородногазового типа.

В качестве примера можно привести следующие данные. Рефракция свободного иона O^{2-} составляет 7. Значения рефракции кислорода R_O в комплексных ионах сопоставлены в табл. 15.

Таблица 15

Рефракция кислородсодержащих комплексных ионов и ионов кислорода

Комплексный анион	Центральный ион	R	R_O
SiO_3^{2-}	Si^{4+}	13,37	4,42
PO_4^{3-}	P^{5+}	16,3	4,05
SO_4^{2-}	S^{6+}	14,84	3,70
ClO_4^-	Cl^{7+}	13,25	3,30

Из табл. 15 видно, что под действием поляризации рефракция иона O^{2-}, уменьшаясь, постепенно приближается к величине, характеризующей неполярно связанный кислород. Так, для $^1/_2O_2$ рефракция составляет 2,02. Подобные же соотношения наблюдаются и на хлоридах, как это видно из табл. 16, в которой сопоставлены

значения рефракции некоторых хлоридов и входящих в их состав ионов Cl^-. Рефракция свободного иона Cl^- составляет 9,0.

Таблица 16

*Рефракция * некоторых хлоридов и ионов хлора*

Хлориды и хлор	Центральный ион	R	R_{Cl}
LiCl	Li^+	7,59	7,4
BCl_3	B^{3+}	20,97	6,97
CCl_4	C^{4+}	26,49	6,61
NaCl	Na^+	8,52	8,0
$AlCl_3$	Al^{3+}	23,20	7,68
$SiCl_4$	Si^{4+}	28,15	7,01
Cl_2	—	11,64	5,82

* Для линии *D*.

К сожалению, этот метод не может быть применен к случаю неблагородногазовых центральных ионов, ибо величины рефракции соответствующих свободных ионов в большинстве случаев неизвестны.

Попытки использовать рефрактометрию для выяснения вопросов, связанных с природой сил комплексообразования, производились уже давно. Так, еще в 1893 г. Н. С. Курнаков [25] установил, что атомная рефракция платины (вычисляемая по правилу аддитивности) сильно меняется в зависимости от типа соединения. При пересчете его данных по формуле Лоренц — Лоренца получается, что как $R_{Pt\,II}$, так и $R_{Pt\,IV}$ могут колебаться в широких пределах. Эти данные не могут быть достаточно эффективными именно вследствие того, что здесь нельзя безоговорочно пользоваться правилом аддитивности.

Некоторые интересные данные могут быть получены с помощью инфракрасной спектроскопии.

В качестве примера можно привести результаты, характеризующие связь металл — кислород в комплексах, содержащих координированную карбоксильную группу. Так, комплексы Pt(II), содержащие координированные молекулы NH_2CH_2COOH, характеризуются полосами поглощения $\nu_{C=O}(\geqslant 1700\ см^{-1})$ и $\nu_{C-O}(\sim 1200\ см^{-1})$.

Эти полосы отвечают колебаниям карбоксильной группы $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$.

Образование координационной связи металл — кислород вызывает перераспределение электронной плотности между связями C=O в ионизированном карбоксиле, приближая его к состоянию $-C\overset{O}{\underset{O-}{<}}$.

Повышение кратности одной из связей C=O приводит к возрастанию соответствующей частоты (ν_{II}), приближающейся к значениям, характерным для двойной связи C=O. Вторая связь C=O одновременно ослабляется; частота колебаний вдоль этой связи (ν_I) понижается в направлении значений, характерных для ординарной связи C—O. Таким образом, величина разности $\nu_{II}-\nu_I$ между частотами колебаний карбоксильной группы представляется разумной мерой степени ее несимметричности, или, иными словами, степени ковалентности связи металл — кислород. В табл. 17, заимствованной из работы А. А. Гринберга, Е. Н. Иньковой и Ю. С. Варшавского [26] сопоставлены значения разности частот $\nu_{II}-\nu_I$ валентных колебаний карбоксильной группы в спектрах внутрикомплексных глицинатов разных металлов.

Таблица 17

Энергии ионизации переходных металлов и частоты валентных колебаний карбоксилатной группы в спектрах глицинатов

Центральный атом	$\nu_{II}-\nu_I$, $см^{-1}$	Энергия ионизации, *ккал/г-атом*	Центральный атом	$\nu_{II}-\nu_I$, $см^{-1}$	Энергия ионизации, *ккал/г-атом*
Co^{2+}	162	579,8	Pd^{2+}	237	649
Ni^{2+}	179	593,3	Pt^{2+}	267	~ 700
Zn^{2+}	184	628,3	Pt^{4+}	332	>2000 (?)
Cu^{2+}	206	643,2			

Данные табл. 17 могут быть истолкованы в том смысле, что в циклически построенных глицинатах двухвалентных кобальта и никеля связь металл — кислород является преимущественно электростатической. В соединениях Pt(II) и особенно Pt(IV) равноценность связей сильно нарушена: в этих случаях связям металл — кислород, по-видимому, присущ заметно ковалентный характер. Следует, однако, еще раз повторить, что подобные данные имеют чисто качественный характер и что в связи с исследованиями последних лет вопрос об экспериментальных критериях типа связи сильно осложнился.

Ко времени 2-го издания этой книги (1951 г.) наиболее эффективными в смысле познания природы связи считались магнитные данные.

Паулинг [27] разработал теорию магнитных свойств комплексных соединений. Он использовал для теоретического вычисления магнитных моментов свободных ионов формулу

$$\mu=\sqrt{n\,(n+2)}\quad \text{(в магнетонах Бора)}$$

где μ — момент, а n — число непарных электронов.

Наряду с этим он исследовал также вопрос о том, как отражается на магнитном моменте центрального иона сочетание его с координированными группами в зависимости от характера связи (табл. 18).

Таблица 18

Магнитные моменты, вычисленные для разных видов связи

Элементы	Моменты для разных видов связи		
	неизменный ион, или 4 sp^3	4 dsp^2	6 d^2sp^3
Cr(III), Mn(IV), Mo(III) . . .	3,88	3,88	3,88
Cr(II), Mn(III), Fe(IV), Mo(II), Ru(IV), Os(IV) . .	4,90	4,90	2,83
Mn(II), Fe(III), Ru(III), Os(III), Ir(IV)	5,91	3,88	1,73
Fe(II), Co(III), Ru(II), Rh(III), Pd(IV), Ir(III), Pt(IV) . .	4,90	2,83	0,00
Co(II), Ni(III), Rh(II)	3,88	1,73	—
Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)	2,83	0,00	—
Cu(II)	1,73	—	—
Cu(I), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Au(I), Hg(II) и др.	0,00	—	—

Согласно Паулингу, при гетерополярной (ионно-дипольной) связи магнитный момент комплексного иона должен по величине совпадать с моментом свободного центрального иона. Такое же положение сохраняется и тогда, если связь в основном гомеополярна, но осуществляется лишь при посредстве *s*- и *p*-электронов. Если же образуются *dsp*-связи, то это приводит уже к другим величинам момента. В некоторых совершенно определенных случаях момент центрального иона может стать равным нулю.

В табл. 18 приведены данные, иллюстрирующие указанные здесь соотношения. Приводим также данные сопоставления вычисленных моментов для ряда ионов с моментами, измеренными на опыте (табл. 19).

Приведенные в третьем столбце табл. 19 величины получены при измерении моментов солей соответствующих элементов в водном растворе. При этом в растворах в основном присутствовали гидратированные ионы. Совпадение вычисленных и найденных значений в общем можно считать удовлетворительным.

Далее приведем цифры измеренных на опыте моментов для ряда комплексных соединений типа аммиакатов и двойных солей (табл. 20).

Если исходить из теории Паулинга, то на основании данных табл. 20 можно сделать следующие выводы. В соединении

Таблица 19

Вычисленные и измеренные магнитные моменты ионов

Ионы	μ, вычисленное для свободного иона	μ, измеренное в водном растворе
Cr^{3+}	3,88	3,8—3,9
Cr^{2+}	4,90	4,8—4,9
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5,91	5,8—5,9
Fe^{2+}, Co^{3+}	4,90	5,3
Co^{2+}	3,88	5,0—5,2
Ni^{2+}	2,83	3,2
Cu^{2+}	1,73	1,9—2,0
Cu^{+}, Zn^{2+}	0,00	0,00

$(NH_4)_2[FeF_5H_2O]$ связь между ионами Fe^{3+} и F^- имеет в основном ионный (гетерополярный) характер. То же самое относится и к октаэдрически построенным комплексным ионам никеля, содержащим молекулы этилендиамина.

В ионе $[Ni(CN)_4]^{2-}$ связь должна быть ковалентной с участием *d*-электрона (dsp^2). Конфигурация должна быть плоскостной.

Таблица 20

Магнитные моменты комплексных соединений

Формула	μ (измеренное)	Формула	μ (измеренное)
$K_4[Cr(CN)_6]$	3,3	$[Ir(NH_3)_3(NO_2)_3]$	0,00
$K_3[Fe(CN)_6]$	2,0	$K_2[PtCl_6]$	0,00
$K_4[Mn(CN)_6]$	2,0	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	0,00
$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	0,0	$K_2[PtCl_4]$	0,00
$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$	0,0	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	0,00
$K_3[Co(CN)_6]$	0,0	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	0,00
$(NH_4)_2[FeF_5H_2O]$	5,97	$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3$ . . .	0,00
$Na_3[IrCl_2(NO_2)_4]$	0,00	$K_2[Ni(CN)_4]$	0,00
$[Ir(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	0,00	$[NiEn_2(SCN)_2]H_2O$	2,63
$[Ir(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	0,00	$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	1,82

У всех остальных перечисленных в табл. 20 соединений связь между центральным ионом и лигандами также должна быть в основном ковалентной с участием *d*-электронов (*dsp*-связи).

Однако уже ко времени предыдущего издания этой книги было очевидно, что магнитный критерий не достаточен для решения

вопроса о природе связи в комплексных соединениях трехвалентного хрома. Точно так же этот критерий наталкивался на затруднения применительно к производным двухвалентных меди и серебра. В дальнейшем положение еще осложнилось в связи с выдвижением представления о так называемых «внешнеорбитальных» комплексах (Таубе [28]).

Если, согласно Паулингу, для октаэдрически построенных комплексов характерны гибридные орбиты типа d^2sp^3 или, точнее, $(n-1)d^2nsnp^3$ (где n — главное квантовое число), то, по Таубе, в ряде случаев могут иметь место орбиты типа $nsnp^3nd^2$. Первый тип комплексов Таубе называют внутриорбитальными, а второй — внешнеорбитальными. Эта классификация была предложена в связи с рассмотрением механизма процессов обмена и замещения в комплексных соединениях. По своим свойствам внутриорбитальные комплексы Таубе более или менее соответствуют «комплексам проникновения» (Durchdringungskomplex) по терминологии Бильца, а внешнеорбитальные — так называемым «нормальным» комплексам Бильца [29].

Поскольку d-электроны предпоследнего слоя не принимают участия в образовании внешнеорбитальных комплексов, число непарных электронов, определяющих магнитный момент, не отличается от числа непарных электронов в свободном ионе, и тем самым наличие неизмененного магнитного момента свободного иона совместимо с наличием ковалентных связей указанного типа.

Таким образом, классификация Таубе лишает всякого смысла магнитный критерий типа связи. Однако мы не располагаем какими-либо убедительными методами, которые позволили бы отличать друг от друга внутри- и внешнеорбитальные комплексы и тем самым считать в достаточной мере обоснованной эту в ряде отношений интересную классификацию.

Если же мы откажемся от классификации Таубе, то наличие неизмененного в процессе комплексообразования магнитного момента свободного иона все же может считаться аргументом в пользу преобладания в соответствующем случае ионной связи. Однако изменения величины момента, включая случаи, когда он становится равным нулю, еще не обязательно отвечают преобладанию ковалентной связи. Эти изменения лишь свидетельствуют о том, что электронная структура центрального иона претерпела изменения в результате его сочетания с присоединенными лигандами. Подобные изменения могут иметь место как в результате действительного возникновения ковалентных связей, так и в результате расщепления термов центрального иона под влиянием электростатического поля, создаваемого лигандами.

Хотя рассматриваемые в теории кристаллического поля так называемые «сильные» поля, возможно, часто связаны с участием значительной доли ковалентности, все же магнитный критерий

перестал рассматриваться как *однозначный* критерий типа связи.

Из существующих экспериментальных методов эффективнее других в смысле оценки степени ковалентности связи, по-видимому, методы электронного и ядерного магнитного резонанса. Не имея возможности здесь подробнее останавливаться на рассмотрении этих методов, укажем, что само явление магнитного резонанса было открыто в СССР Е. К. Завойским [30].

В общем случае, только сопоставление данных, полученных с применением различных методов, может позволить (и то не всегда с достаточной степенью уверенности) судить о преобладании того или иного типа связи, которая, как правило, содержит элементы обоих предельных типов.

В дальнейшем электростатические представления были дополнены квантовым содержанием за счет учета детальной структуры центральных ионов и ее изменений в поле, создаваемом координированными лигандами. Так возникла широко известная в настоящее время теория кристаллического поля, рассматриваемая ниже.

Очевидно, что адэкватное волново-механическое описание координативной связи требует принятия во внимание электронной структуры и собственных функций, отвечающих электронам не только центрального атома, но также и лигандов.

Необходимость учета явления делокализации электронов привела к созданию метода молекулярных орбит, который уже довольно давно нашел применение в органической химии. Применение метода молекулярных орбит к комплексным соединениям, представляющим собой относительно высокосимметричные системы, привело к возникновению так называемой теории поля лигандов. Эта теория представляет собой сочетание теории кристаллического поля с методом молекулярных орбит.

7. ТЕОРИЯ „КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ“

За последние годы возникло новое направление в химии комплексных соединений, которое можно рассматривать, как частичный возврат к электростатическим представлениям на новом уровне. Это направление носит название *теории кристаллического поля*.

В основе этой теории лежат идеи, уже довольно давно высказанные Бете [31], а также Фан-Флеком [32] и его школой (1935 г. и позднее). Идеи эти состоят в том, что электронные уровни центрального иона могут претерпевать характерные изменения под возмущающим действием полей, создаваемых лигандами, окружающими данный центральный ион. На рис. 34 изображено угловое распределение собственных функций, отвечающих s-, p- и d-электронам (Оргел [33]). Можно видеть, что s-электроны характеризуются шаровой симметрией.

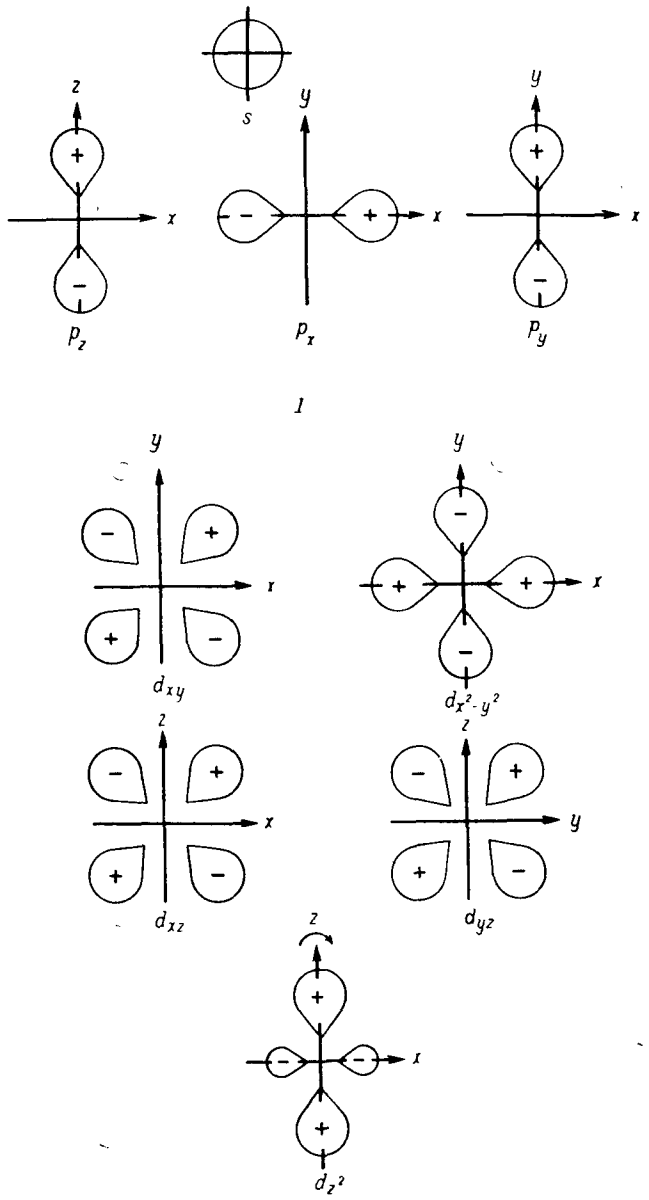


Рис. 34. Схема орбит: *I* — *s*- и *p*-орбиты; *II* — *d*-орбиты.

Изменение собственной функции с изменением расстояния от ядра атома не зависит от направления. В случае *p*-электронов имеются три различные *p*-орбиты, обладающие одинаковой энергией. В случае *d*-электронов собственные функции d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} соответствуют максимальной плотности заряда в направлении биссектрисс углов между направлениями связей, а собственные функции $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} — максимальной плотности заряда по соответствующим координатным осям.

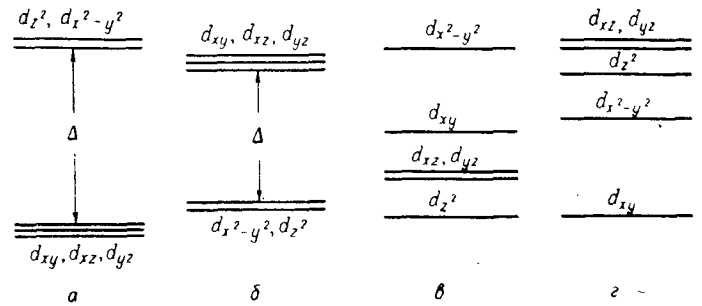


Рис. 35. Схемы уровней энергии:

а — для октаэдрической координации, *б* — для тетраэдрической и кубической, *в* — для квадратной плоской, *г* — для структуры $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

Из сказанного становится понятным, что *d*-орбиты центрального иона не одинаково взаимодействуют с координируемыми лигандами.

Гартманн и Ильзе [34] (1951 г.) показали, что в случае иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, для которого весьма вероятной является октаэдрическая конфигурация, энергетический уровень (основной терм) 3*d*-электрона титана под влиянием диполей шести молекул воды претерпевает расщепление на два уровня (терма). Нижний уровень (энергетически выгодный по сравнению с исходным) представляет собой триплет d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}, а верхний уровень с большей энергией по сравнению с исходным — дублет d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Энергетическая «невыгодность» верхнего уровня обусловлена тем, что максимальная электронная плотность сконцентрирована около лигандов.

Нижний уровень обозначается символом t_{2g}, а верхний — символом e_g. В литературе встречаются и другие обозначения. Вместо t_{2g} пользуются также обозначениями Γ_5, γ_5 и d_ε, а вместо e_g — Γ_3, γ_3 и d_γ. Разность энергий, отвечающих верхнему и нижнему уровням, обозначается как Δ, $10Dq$ или $E_1 - E_2$. Схема расщепления для октаэдрической координации показана на рис. 35.

Там же показаны схемы расщепления уровней для тетраэдрической и кубической координации, координации плоского квадрата и структуры $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

Переход *d*-электрона с одного из этих уровней на другой обусловливает появление в спектре комплекса определенной полосы

поглощения. Делая некоторые допущения, возможно рассчитать длину волны максимума этой полосы. Расчет проводится с помощью квантово-механической теории возмущений. За основное состояние принимается движение $3d$-электрона в свободном ионе Ti^{3+}, а поле шести диполей, расположенных по октаэдру вокруг иона Ti^{3+}, трактуется как «возмущающее».

Если обозначить частоту колебаний, отвечающую максимуму упомянутой полосы поглощения, через ν_n, то $\nu_n = \mu f(R, z)$, где μ — дипольный момент молекулы воды, а $f(R, z)$ — функция R, т. е. расстояния между точечным диполем и ионом металла, и z — эффективного заряда катиона. Допустив, что z для Ti^{3+} равен $22 - 18 = 4$, $\mu_{H_2O} = 1{,}84$ дебая, а $R = 1{,}58$ Å, Гартманн и Ильзе вычислили, что максимум поглощения $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ должен соответствовать длине волны 570 *ммк*. Опыт показал, что максимум близок к 490 *ммк*. Те же авторы применили аналогичный подход к случаю производных трехвалентного ванадия (два $3d$-электрона) и также получили результаты, которые более или менее согласуются с экспериментальными фактами. Работа Гартманна и Ильзе явилась исходным пунктом для целого ряда исследований, в которых теория кристаллического поля была применена для трактовки как спектров поглощения комплексных соединений, так и целого ряда других их свойств. Особенно ценной по широте подхода к явлениям следует считать работу Л. Оргела [33] (1952 г.).

Что касается теоретической трактовки спектров поглощения комплексных соединений, то до появления теории кристаллического поля все делавшиеся в этом направлении попытки не давали возможности вычисления положения максимумов полос поглощения. В качестве примера дальнейшего развития подхода Гартманна, Ильзе и Оргела можно привести основные результаты работы Бьеррума, Балльхаузена и Кликсбюлля Иергенсена [35] (1954 г.) по расчету спектров поглощения комплексных ионов меди.

Ион Cu^{2+} характеризуется электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$.

Подобная система может быть рассмотрена как система иона Ti^{3+}. При расчетах были приняты во внимание четыре способа расположения дипольных лигандов около иона меди, а именно: плоский квадрат, тетраэдр, пирамида с квадратным основанием и, наконец, октаэдр. Расстояние от точечного диполя до центра иона меди обозначается через R. Если принять, что все значения R равны друг другу, то для расчета можно воспользоваться функциями вида

$$\Delta E_n = h c \nu_n = \mu \left(\frac{z}{3}\right)^2 \cdot \left\{ K_M \left(\frac{3}{zR}\right)^M \sum_N P_N e^{-\frac{2zR}{3}} \right\}$$

В этом выражении h — постоянная Планка, c — скорость света, ν_n — частота колебаний максимума полосы поглощения, μ — дипольный момент координированного лиганда в единицах дебая, z — эффективный заряд иона металла, K_M — константа и P_N — полиномы интегральных значений $\left(\frac{3}{zR}\right)$. Исходя из Слэтеровской теории водородоподобных функций, эффективный заряд иона Cu^{2+} принят равным 7,85. Величина R на основании рентгеновских данных принята близкой к 2Å. Величина μ для координированного лиганда принята равной сумме постоянного и индуцированного дипольного момента. Постоянные дипольные моменты для воды и аммиака соответственно равны 1,84 и 1,44 дебая. Что касается индуцированных дипольных моментов, то оценить их значения трудно из-за очень сильных полей в составе комплекса.

Под влиянием внешнего поля лигандов пятикратновырожденное исходное ^2D-состояние иона Cu^{2+} расщепляется на несколько энергетических уровней, число которых зависит от симметрии создаваемого поля. При тетраэдрическом и октаэдрическом расположении дипольных лигандов получаются два уровня, в то время как под влиянием менее симметричного поля квадратной и квадратно-пирамидальной конфигурации получается 4 уровня. Поскольку полосы поглощения возникают за счет перехода электрона с основного уровня на более высокие, тетраэдрически или октаэдрически построенные комплексы данного типа должны характеризоваться наличием одной полосы поглощения, а построенные по типу квадрата или пирамиды с квадратным основанием — тремя полосами.

Таким образом, с рассматриваемой точки зрения уже по числу полос поглощения можно делать некоторые выводы относительно геометрической конфигурации комплекса. Далее мы приводим заимствованные из работы Я. Бьеррума, Балльхаузена и Иергенсена [35] результаты расчетов длины волны максимума полосы поглощения для комплексных ионов Cu(II) с координированными дипольными молекулами при разных значениях r и μ.

Расчет относится к наиболее коротковолновой полосе поглощения λ_1, длина волны максимума которой выражена в *ммк* (табл. 21).

Опыт показывает, что максимум полосы поглощения для аквоиона Cu(II) лежит при 790 *ммк*, соответствующий максимум для купритетрамминового иона в водном растворе при 590 *ммк*, а для раствора солей Cu(II) в жидком аммиаке при 640 *ммк*.

Совершенно очевидно, что опытные данные никак не согласуются с предположением о тетраэдрическом расположении дипольных молекул вокруг иона Cu^{2+}. Их также трудно согласовать с октаэдрической моделью, поскольку r не может сильно отличаться от 2 Å и, кроме того, μ также не должно доходить до очень высоких значений. Что касается двух других конфигураций, то рассчитанные значения длин волн максимума коротковолновой полосы качественно согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 21

Длина волны (в ммк) максимума полосы поглощения в зависимости от расстояния металл — лиганд и дипольного момента лиганда

Плоский квадрат

r, Å	μ, дебаи 1,84	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
1,72	810	740	500	370	300	250
1,84	1100	1000	670	500	400	340
2,00	1620	1490	990	740	590	500
2,20	2380	2190	1450	1090	880	730
2,40	3450	3180	2110	1590	1270	1060

Правильный тетраэдр

r, Å	μ, дебаи 1,84	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
1,72	3 200	2 940	1 960	1 470	1180	980
1,84	4 590	4 220	2 810	2 110	1690	1410
2,00	7 180	6 600	4 390	3 300	2640	2200
2,20	13 500	12 400	8 270	6 220	4960	4150
2,40	22 700	20 900	13 900	10 400	8320	6960

Пирамида с квадратным основанием

r, Å	μ, дебаи 1,84	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
1,72	1040	960	640	480	380	320
1,84	1440	1320	880	660	530	440
2,00	2200	2020	1350	1010	810	670
2,20	3460	3190	2120	1590	1280	1060
2,40	5320	4890	3260	2450	1960	1630

Октаэдр

r, Å	μ, дебаи 1,84	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
1,72	1430	1320	880	660	530	440
1,84	2060	1900	1270	950	760	630
2,00	3390	3110	2070	1550	1250	1040
2,20	5750	5290	3520	2640	2120	1760
2,40	9860	9080	6050	4540	3620	3030

Однако для этих конфигураций должны быть представлены три полосы поглощения. Оказывается возможным рассчитать теоретически отношение максимумов длин волн (или волновых чисел) для всех возможных полос (при заданных значениях r и μ).

Так, для иона $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, построенного по типу плоского квадрата, могут быть рассчитаны следующие значения λ_2/λ_1:

r	μ	λ_2/λ_1
1,8	2,30	1,87
2,0	3,75	2,07
2,2	5,50	2,39

Для ионов Cu^{2+} в водном растворе была известна только одна полоса поглощения. Однако тщательный анализ кривой поглощения, сделанный на основе допущения, что кривые поглощения (коэффициент поглощения как функция волнового числа) по существу представляют собой кривые ошибок Гаусса, показал, что экспериментально найденная кривая получается в результате суперпозиции по крайней мере двух симметричных кривых с максимумами на 790 и 1060 *ммк*. Отношение λ_2/λ_1 равно 1,34. Эта величина значительно меньше, чем рассчитано для квадратной конфигурации иона $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Однако она близка к тому, что соответствовало бы иону Cu^{2+} с четырьмя дипольными молекулами, расположенными в вершинах квадрата, в центре которого находится ион меди, и двух дипольных молекул, координированных на концах оси, перпендикулярной к плоскости квадрата. Расстояние R_z от точечных диполей, расположенных по вертикальной оси до центра иона Cu^{2+} больше r (расстояния между центральным ионом и диполями, расположенными в вершинах квадрата)..

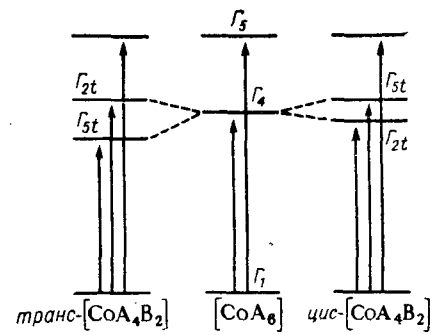


Рис. 36. Переходы, обусловливающие возникновение полос поглощения у комплексов Co (III) с кубическим $[CoA_6]$ и тетрагональным $[CoA_4B_2]$ кристаллическим полем.

Подобная тетрагонально-бипирамидальная модель для комплексных ионов двухвалентной меди была несколько ранее выдвинута Оргелом. Эта модель, по-видимому, приложима и к случаю диаквотетрамминового иона $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$.

Поскольку расщепление основного энергетического уровня центрального иона зависит от симметрии поля, создаваемого лигандами, естественно ожидать характерного различия в спектрах *цис-транс*-изомеров.

Балльхаузен и Х. К. Иергенсен показали теоретически, что если имеет место расщепление полосы, отвечающей симметричному комплексу типа MeA_6, под влиянием наложения кристаллического поля более низкой симметрии, то степень расщепления для *транс*-изомера вдвое больше, чем для *цис*-изомера. В работе Басоло, Балльхаузена и Бьеррума [36] этот вывод был подвергнут экспериментальной проверке.

Схема расщепления основного уровня иона $[CoA_6]$, а также *транс*- и *цис*-$[CoA_4B_2]$ показана на рис. 36.

Оргел показал, что две полосы поглощения лутеокомплексов Co(III) обусловлены электронными переходами $\Gamma_1—\Gamma_4$ и $\Gamma_1—\Gamma_5$. При замене кубического поля гексаминового комплекса тетрагональным

полем тетраминового можно допустить в первом приближении, что расщеплению подвергается только полоса, обусловленная переходом $\Gamma_1 - \Gamma_4$.

Подобное расщепление определяется суммой влияния лигандов, расположенных на каждой из координат. Чем сильнее различия в полях, создаваемых лигандами, тем резче эффект расщепления. По силе поля отдельные лиганды располагаются в известный спектрохимический ряд Фаянса — Цухида [37], а именно:

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < RCOO^- < NO_3^- < F^- \lesssim H_2O \lesssim SCN^- < NH_3 < En \lesssim NO_2^- < \text{—}o\text{-Ph} < CN^-$$

Басоло, Балльхаузен и Бьеррум смогли на ряде комплексов Co(III) типа $[CoA_4B_2]$ показать, что расщепление уровней в случае *транс*-изомеров происходит примерно вдвое сильнее, чем в случае *цис*-изомеров. В частности, такое положение характерно для геометрических изомеров солей состава $[CoEn_2Cl_2]Cl$ и $[CoEn_2F_2]NO_3$. Поскольку аналогичные соотношения имеют место и в случае α- и β-модификаций $[Co(NH_2CH_2COO)_3]$, авторы пришли к выводу, что дигидрат состава $[Co(NH_2CH_2COO)_3] \cdot 2H_2O$ (фиолетового цвета) имеет *транс*-строение, а моногидрат (красный) — *цис*-строение.

Этот вывод согласуется с данными Цухида [38] и его сотрудников (1957 г.), а также Квальяно [39] с сотрудниками (1958 г.), но находится в противоречии с полярографическими данными Е. А. Максимюка и Г. Гинзбурга [40] (1956 г.). Следует иметь в виду, что упомянутая закономерность величин расщепления для геометрических изомеров наблюдается не для всех случаев. В частности, эта закономерность не выдерживается для комплексов, содержащих изомерные катионы состава $[CoEn_2NO_2Cl]NO_3$.

При интерпретации спектров поглощения комплексных соединений следует помнить, что теория кристаллического поля приложима для истолкования полос, характеризующихся молекулярным коэффициентом экстинкции $\varepsilon < 10^2$. Полосы с коэффициентом экстинкции $\varepsilon > 10^3$ соответствуют электронным переходам между центральным атомом и лигандами и истолковываются в свете теории молекулярных орбит.

Как уже упоминалось выше, возможность вычислять длины волн максимумов полос поглощения комплексных соединений, характеризующихся указанными значениями коэффициентов экстинкции, явилась одним из главных триумфов теории кристаллического поля. Возможность эта реализуема при допущении определенных значений расстояния между центрами иона металла и лиганда, а также величины эффективного заряда центрального иона.

Наряду с интерпретацией спектров поглощения представления теории кристаллического поля имеют большое значение для интерпретации магнитных свойств комплексных соединений, а также некоторых термодинамических и кинетических свойств. Широта области

применения теории кристаллического поля была особенно подчеркнута Л. Оргелом.

Оргел впервые ввел в рассмотрение диаграммы, отражающие влияние кристаллического поля на энергию атомных термов. В качестве примера подобной «диаграммы Оргела» приведем рис. 37 [41], на котором показано расщепление D-терма свободного центрального иона с электронной конфигурацией d^1, d^4, d^6 и d^9 под влиянием кубического возмущающего поля, сила которого меняется от нуля до весьма больших значений D_q. Правая часть рис. 37 относится к случаю октаэдрической конфигурации, а левая — к случаю тетраэдрической конфигурации.

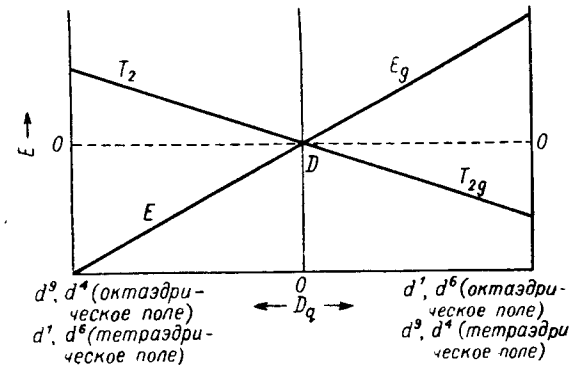


Рис. 37. Диаграмма Оргела, показывающая расщепление D-терма свободного иона с электронными конфигурациями d^1, d^4, d^6, d^9 под влиянием кубического возмущающего поля D_q.

Подобного типа диаграммы могут быть составлены для центральных ионов с различными электронными конфигурациями. Они дают возможность сопоставлять спектры поглощения комплексов и их магнитные свойства с величиной силы поля лигандов.

Расщепление электронных уровней центрального иона под воздействием поля лигандов может сильно отражаться на магнитных свойствах центрального иона, а также сопровождаться энергетическими эффектами, приводящими к так называемой стабилизации комплекса за счет кристаллического поля. Первое из указанных обстоятельств в значительной степени снижает ценность магнитного критерия Паулинга относительно преобладания в каждом частном случае ионной или ковалентной связи. Число непарных электронов в том или ином ионе определялось Паулингом на основе принципа максимальной мультиплетности Гунда. Однако при расщеплении уровней в поле лигандов электронные конфигурации, отвечающие основному и возбужденному состояниям, могут меняться ролями, как это видно из рис. 38 [42], на котором схематически изображены термы октаэдрически построенных комплексов Co(III). Если сила поля больше, чем в точке A, то у иона Co^{3+} все электроны уже будут спарены и соответствующие комплексы будут диамагнитными. «Критическая» сила поля, при которой будет происходить подобное явление, разумеется, неодинакова у различных центральных ионов. Тем самым, изменение числа непарных электронов, приводящее к

изменению величины магнитного момента центрального иона, может быть обусловлено не только переходом «ионной» связи в «ковалентную», но и просто внутримолекулярным эффектом Штарка. Критерий Паулинга в настоящее время не может рассматриваться как однозначный критерий типа связи, но позволяет подразделять комплексы на высокоспиновые и низкоспиновые.

Высокоспиновые комплексы это те, в которых сила поля лигандов не изменяет числа непарных электронов, характерного для свободного центрального иона, а в низкоспиновых имеет место спа-

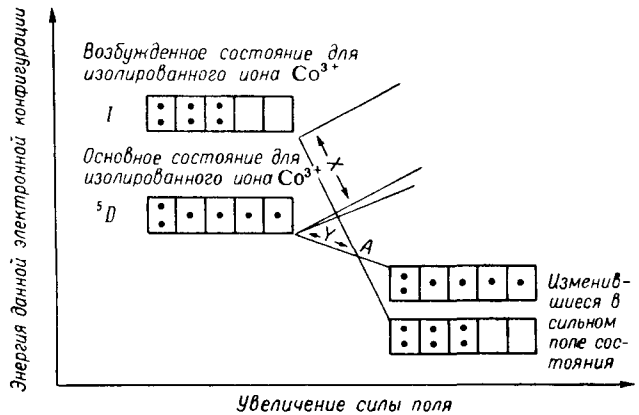


Рис. 38. Изменение состояния иона Co^{3+} в кристаллическом поле.

ривание электронов. Весьма вероятно, что так называемые низкоспиновые комплексы часто характеризуются наличием некоторых признаков ковалентной связи.

В литературе наряду с терминами «высокоспиновый» и «низкоспиновый» комплекс можно часто встретить термины «слабое» поле лигандов и «сильное» поле лигандов. «Слабое» поле соответствует высокоспиновым комплексам, «сильное» — низкоспиновым. Количественно сила поля лигандов, как уже было указано на стр. 319, характеризуется специальными параметрами. Если речь идет о комплексе, построенном по типу правильного октаэдра, то в сущности единственным таким параметром является разность энергии, отвечающей верхнему и нижнему уровням расщепленного исходного D-терма

$$\Delta = 10Dq \cong \frac{5eq\bar{a}^4}{3r^5} \quad \text{или} \quad \Delta = 10Dq \cong \frac{5e\mu\bar{a}^4}{r^6}$$

где e — заряд электрона, q — заряд лиганда, μ — дипольный момент лиганда, r — расстояние от центра иона до центра лиганда и $\bar{a}$ — среднее значение радиуса орбит d-электронов.

Экспериментально сила поля отдельных лигандов находится из анализа спектров симметрично построенных комплексов. Величины энергии расщепления Δ для разных центральных ионов и разных лигандов, по данным Х. К. Иергенсена [43], приведены в табл. 22.

Таблица 22

Величины энергии расщепления Δ (в $см^{-1}$)*

Данные для систем d^4 и d^9 являются приблизительными. Курсивом обозначены данные для низкоспиновых комплексов.

Конфигурация	Центральный ион	$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	$3En$	$6CN^-$
$3d^1$	Титан (III)	—	—	20 300	—	—	—
$3d^2$	Ванадий (III)	—	—	17 700	—	—	—
$3d^3$	Ванадий (II)	—	—	12 600	—	—	—
	Хром (III)						
$4d^3$	Молибден (III)	—	19 200	—	—	—	—
$3d^4$	Хром (II)	—	—	13 900	—	—	—
	Марганец (III)	—	—	21 000	—	—	—
$3d^5$	Марганец (II)	—	—	7 800	—	9 100	
	Железо (III)	—	—	13 700	—	—	—
$3d^6$	Железо (II)	—	—	10 400	—	—	*33 000*
	Кобальт (III)	—	—	*18 600*	*23 000*	*23 300*	*34 000*
$4d^6$	Родий (III)	*18 900*	*20 300*	*27 000*	*33 900*	*34 400*	—
$5d^6$	Иридий (III)	*23 100*	*24 900*	—	—	*41 200*	—
	Платина (IV)	*24 000*	*29 000*	—	—	—	
$3d^7$	Кобальт (II)	—	—	9 300	10 100	11 000	—
$3d^8$	Никель (II)	7 000	7 300	8 500	10 800	11 600	—
$3d^9$	Медь (II)	—	—	12 600	15 100	16 400	—

* 1000 $см^{-1} = 2{,}86$ *ккал*.

При расщеплении переход электронов на низший уровень связан с выигрышем энергии, который легко может быть вычислен. Приводим соответствующий расчет по К. Б. Яцимирскому [44]. В свободном d^n-ионе среднее число электронов, приходящееся на одну d-ячейку, равно $^n/_5$, а в трех d_ε-ячейках находится n_ε электронов. Следовательно, на низший уровень (с энергией E_1) перешло $n_\varepsilon - 3\,{}^n/_5$ электронов и тем самым $\Delta_1 = (n_\varepsilon - 3\,{}^n/_5)\ (E - E_1)$, где E — энергия первоначального уровня. Так как $n = n_\varepsilon + n_\gamma$, то после подстановки значения n и упрощения получаем:

$$\Delta_1 = \frac{1}{5}(2n_\varepsilon - 3n_\gamma)(E - E_1)$$

Переход же электронов с первоначального уровня на высший дублетный уровень d_γ с энергией E_2 связан с затратой энергии.

При повторении хода рассуждений, аналогичного приведенному выше, получим выражение для затраты энергии:

$$\Delta_2 = -\frac{1}{5}(2n_\varepsilon - 3n_\gamma)(E_2 - E)$$

Общий выигрыш энергии равен

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \Delta' = \frac{1}{5}(2n_\varepsilon - 3n_\gamma)(E_2 - E_1)$$

Вычисленная величина обозначена символом Δ', так как символами $\Delta = 10Dq = E_2 - E_1$, как известно, обозначается разность энергий, отвечающая расщепленным уровням.

Указанный выигрыш энергии стабилизирует комплексы по сравнению с комплексами, у которых не сказывается эффект поля лигандов. Стабилизация проявляется как в увеличении теплоты гидратации ионов, так и в повышении энергии кристаллической решетки соответствующих соединений. Приводим данные К. Б. Яцимирского по увеличению теплоты гидратации ряда ионов за счет действия кристаллического поля (табл. 23).

Таблица 23

Структурные и энергетические характеристики некоторых ионов переходных металлов

Ион	Электронная структура	Число электронов на уровнях		$^1/_5(2n_\varepsilon - 3n_\gamma)$	Разность между уровнями d_ε и d_γ ($E_2 - E_1$) или $10Dq$, ккал	Увеличение теплоты гидратации за счет действия диполей воды, ккал	
		d_ε	d_γ			из оптических данных	из термохимических данных
Mn^{2+}	d^5	3	2	0	23	—	—
Fe^{2+}	d^6	4	2	$^2/_5$	30	12	9
Co^{2+}	d^7	5	2	$^4/_5$	28	22	31
Ni^{2+}	d^8	6	2	$^6/_5$	24	29	34
Cu^{2+}	d^9	6	3	$^3/_5$	36	22	23
Zn^{2+}	d^{10}	6	4	0	—	—	—

Данные по увеличению энергии кристаллической решетки за счет действия кристаллического поля представлены в табл. 24 (К. Б. Яцимирский, 1958 г.).

Согласно Оргелу, найденные указанным путем значения стабилизации за счет кристаллического поля являются лишь приблизительными, так как при расчетах не принимается во внимание влияние кристаллического поля на величину ионного радиуса. Однако этот эффект не может существенно отразиться на выводах из работы Яцимирского.

Таблица 24

Увеличение энергии решетки соединений элементов середины IV периода системы Д. И. Менделеева за счет действия кристаллических полей, ккал/моль

Ион	Гидроокиси	Формиаты	Окислы	Карбонаты	Сульфаты	Хлориды	Бромиды	Иодиды	Среднее значение Δ
Fe^{2+}	10	—	9	10	7	7	9	10	9 ± 1
Co^{2+}	32	30	29	31	32	30	30	30	30 ± 1
Ni^{2+}	32	33	33	—	33	31	32	28	32 ± 1
Cu^{2+}	28	28	30	23	24	24	31	28	27 ± 2

Представления теории кристаллического поля довольно широко привлекаются многими авторами для освещения некоторых вопросов стереохимии комплексных соединений, вопросов кинетики комплексообразования, величин констант нестойкости, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств комплексных соединений и т. п. В качестве примера использования соответствующих концепций для стереохимии можно указать на то, что из расчетов величин стабилизации за счет поля лигандов следует, что d^8- и d^9-ионы в сильном поле должны преимущественно давать конфигурацию плоского квадрата. Этот вывод довольно хорошо согласуется с тем, что мы знаем о стереохимии Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III) и Cu(II). Вместе с тем, как уже указывалось на стр. 323 и сл., для Cu(II) вытекает вероятность конфигурации с четырьмя лигандами, лежащими в плоскости квадрата, и двумя менее прочно связанными и более удаленными от центрального иона лигандами, расположенными по оси z, перпендикулярной к плоскости квадрата. Подобные несимметричные конфигурации должны представлять гораздо более частый случай, чем было принято думать еще несколько лет назад.

Искажения симметричных конфигураций тесно связаны с так называемым эффектом Яна — Теллера [45]. Эффект этот основан на теореме, согласно которой система (в частности комплексный ион), обладающая в основном состоянии при данной конфигурации несколькими энергетически эквивалентными уровнями, является неустойчивой. В результате такой неустойчивости даже при наличии шести одинаковых лигандов может иметь место уклонение от расположения правильного октаэдра.

Учет эффекта Яна — Теллера дает возможность предвидеть некоторые новые свойства комплексов, в частности наличие конформационных модификаций. В качестве примера [46] можно привести такие модификации для иона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 39).

Сделанное предположение позволяет объяснить тот факт, что Cu^{2+} со всеми монодентатными лигандами образует соединения *транс*-конфигурации (Берсукер [47], 1960 г.).

Оценивая теорию кристаллического поля в целом, можно констатировать, что она несомненно представляет собой эффективное орудие для исследования и познания разных сторон физического и химического поведения комплексных соединений. Она сильно расширяет область применения электростатических представлений и дает возможность проводить разнообразные расчеты. С точки зрения количественных результатов она, разумеется, дает значительно больше, чем старые электростатические представления, дополненные учетом

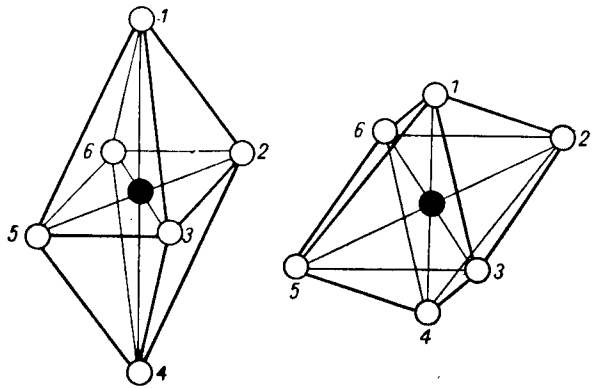


Рис. 39. Пространственные конфигурации двух конформаций некоторых комплексов переходных металлов: *I* — конформация удлиненного (вытянутого) октаэдра; *II* — конформация укороченного (сплюснутого) октаэдра.

явления поляризации. Ограничением сферы ее действия является то, что она в основном оперирует изменениями свойств центрального иона под влиянием лигандов.

Изменение свойств самих лигандов не учитывается теорией кристаллического поля, и это обстоятельство не дает возможности рассматривать ее, как универсальную теорию химической связи в комплексных соединениях.

8. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТЫ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Все, что мы знаем о химии комплексных соединений, свидетельствует о том, что центральный атом и лиганды оказывают взаимное влияние на состояние друг друга. Поляризационные представления в какой-то мере описывали это взаимное влияние в качественной форме и без учета условий, налагаемых квантовой теорией.

Поскольку мы располагаем данными относительно орбит центрального атома и лигандов, представляется логичным, что эти данные должны быть учтены для более детального описания взаимодействия соответствующих частиц. Уже давно были высказаны представления о том, что при построении таких частиц, как молекулы типа X_2 или молекулы углеводородов, иначе говоря, молекулы с преобладанием неионного типа связи, орбиты, отвечающие отдельным атомам, должны комбинироваться с образованием так называемых молекулярных орбит, которые охватывают все положительные ядра данной системы.

Если взаимодействие имеет место, в основном, между двумя атомными орбитами, говорят о локализованных молекулярных орбитах, отвечающих обычной химической связи. Если взаимодействие охватывает большее число атомных орбит, говорят о так называемых многоцентровых молекулярных орбитах. Многоцентровые орбиты представляют собой общий случай, а двухцентровые — важный частный случай молекулярных орбит.

Учение о молекулярных орбитах естественно нашло применение и в теории строения комплексных соединений. Пионером в этом отношении был Фан-Флек [48].

Поскольку электронам центрального атома и лиганда соответствуют определенные «собственные функции», возможность возникновения молекулярной орбиты из данных атомных орбит взаимодействующих частиц обусловлена соответствием симметрии собственных функций. Отнюдь не любая атомная орбита центрального атома может дать молекулярную орбиту с атомной орбитой, соответствующей лиганду.

Рассмотрим эти соотношения на относительно простом примере, заимствованном из книги Л. Оргела «Введение в химию переходных металлов». В линейно построенной молекуле XH_2 (рис. 40) 1*s*-орбитам атомов водорода соответствуют собственные функции Φ_{1s_A} и Φ_{1s_B}. Эти функции могут комбинироваться с образованием новых функций:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{1s_A} + \Phi_{1s_B}\right)$$

и

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{1s_A} - \Phi_{1s_B}\right)$$

которые обладают важным свойством оставаться неизменными или меняться только в отношении знака при любом преобразовании симметрии молекулы. Величина ψ_1 не изменяется при отражении в плоскости, перпендикулярной к оси молекулы и содержащей центральный атом (плоскость xy), в то время как ψ_2 при этом меняет знак. Это означает, что ψ_1 может комбинироваться с собственной функцией, отвечающей *s*-орбите центрального атома, а ψ_2 может комбинироваться с p_z-орбитой центрального атома.

Рассмотрение условий симметрии также показывает, что p_x-орбита центрального атома не может дать молекулярных орбит с s-орбитами атомов водорода, в то время как из d-орбит центрального атома молекулярная орбита может быть образована за счет взаимодействия собственной функции, отвечающей орбите d_{z^2} с ψ_1, но не с ψ_2.

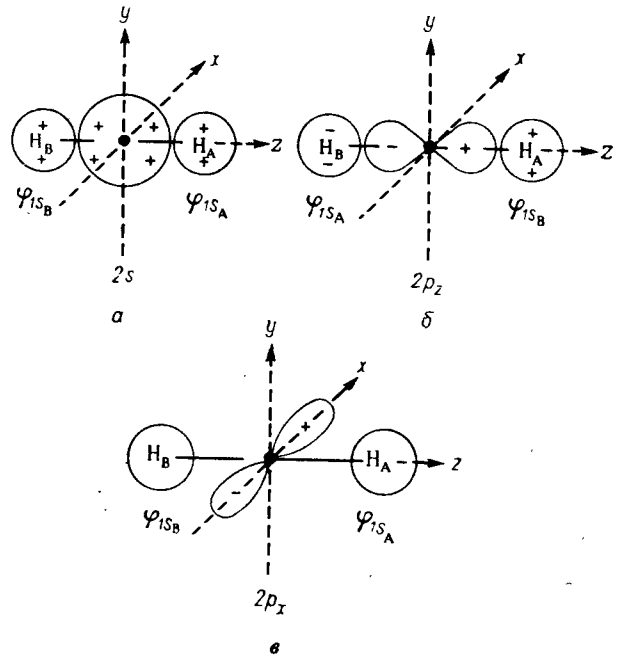


Рис. 40. Орбиты молекулы XH_2:

а и *б* — связывающие орбиты, *в* — отсутствие возможности взаимодействия p_x-орбиты с s-орбитой.

В качестве иллюстрации представлений теории молекулярных орбит, рассмотрим далее случай октаэдрического комплекса переходного металла, характеризующегося наличием 4*s*-, 4*p*- и 3*d*-орбит.

Молекулярные орбиты часто рассматриваются как линейные комбинации атомных орбит. При этом

$$\psi = \alpha\psi(\Gamma) + \beta \sum_j a_j \varphi_j$$

где ψ — волновая функция, отвечающая молекулярной орбите, $\psi(\Gamma)$ — волновая функция центрального атома, а $\sum_j a_j\varphi_j$ — линейная комбинация волновых функций лигандов.

Коэффициенты α и β определяют степень «смешения» орбит металла и лиганда. Если пренебречь перекрыванием орбит иона металла и лиганда, то должно иметь место соотношение:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

или

$$\beta = \sqrt{1-\alpha^2}$$

Если электрон в одинаковой мере «принадлежит» и центральному иону и лиганду («ковалентная» связь), то $\alpha = \beta = \pm\sqrt{1/2}$.

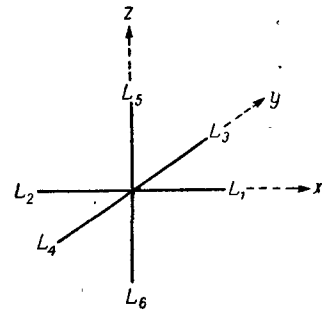


Рис. 41. Нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе.

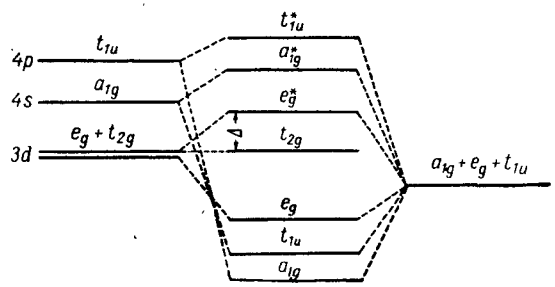


Рис. 42. Схематическая диаграмма уровней энергии для октаэдрического комплекса в рамках метода молекулярных орбит.

При $\alpha = 1$ мы имеем случай чисто ионной связи, характерный для полной применимости теории кристаллического поля. Из сказанного уже следует, что теория молекулярных орбит является наиболее общей, из которой теория валентной связи Паулинга и теория кристаллического поля вытекают в качестве предельных частных случаев.

В табл. 25 [33] (см. рис. 41) приведена классификация симметрии орбит для октаэдрических комплексов с учетом образования как σ-связей, так и π-связей.

На рис. 42 изображены в виде диаграммы уровни энергии соответствующих молекулярных орбит [33].

Слева изображены атомные орбиты металла, а справа — атомные орбиты лигандов. На рис. 42 показаны три связывающие молекулярные орбиты (bonding orbitals) a_{1g}, t_{1u} и e_g, три разрыхляющие молекулярные орбиты (antibonding orbitals), а также несвязывающая орбита (nonbonding orbital) t_{2g}.

Внизу расположены орбиты с наименьшей энергией, наверху с большей, постепенно возрастающей.

При взаимодействии двух атомных орбит всегда образуются две молекулярные орбиты, из которых одна (связывающая) характеризуется меньшей энергией, чем каждая из взаимодействующих

Таблица 25

Классификация орбит октаэдрических комплексов по симметрии

Нумерация лигандов дана на рис. 41

Терм	Орбиты металла	Групповая σ-орбита лигандов	Групповая π-орбита лигандов
A_{1g}	$4s$	$\chi_{a_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \times$ $\times (\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$	
E_g	$3d_{z^2}$	$\chi_{eg,\,z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \times$ $\times (2\varphi_5+2\varphi_6-\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4)$	
	$3d_{x^2-y^2}$	$\chi_{eg,x^2-y^2} =$ $= {}^1/_2\,(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4)$	
T_{1u}	$4p_x$	$\chi_{t1u,\,x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_2)$	$\pi_{t_{1u},\,x} =$ $= {}^1/_2(\pi_{3x}+\pi_{4x}+\pi_{5x}+\pi_{8x})$
	$4p_y$	$\chi_{t1u,\,y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3-\varphi_4)$	$\pi_{t_{1u},\,y} =$ $= {}^1/_2(\pi_{1y}+\pi_{2y}+\pi_{5y}+\pi_{6y})$
	$4p_z$	$\chi_{t1u,\,z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_5-\varphi_6)$	$\pi_{t_{1u},\,z} =$ $= {}^1/_2\,(\pi_{1z}+\pi_{2z}+\pi_{3z}+\pi_{4z})$
T_{2g}	$3d_{xy}$		$\pi_{t_{2g},\,xy} =$ $= {}^1/_2(\pi_{1y}-\pi_{2y}+\pi_{3y}-\pi_{4y})$
	$3d_{xz}$		$\pi_{t_{2g},\,xz} =$ $= {}^1/_2(\pi_{1z}-\pi_{2z}+\pi_{5x}-\pi_{6x})$
	$3d_{yz}$		$\pi_{t_{2g},\,yz} =$ $= {}^1/_2(\pi_{3z}-\pi_{4z}+\pi_{5y}-\pi_{8y})$

атомных орбит, а вторая (разрыхляющая) — большей. В теории валентной связи Паулинга существование разрыхляющих орбит не было учтено.

Рассмотрим теперь, следуя Оргелу, ион $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, как с точки зрения теории кристаллического поля, так и с точки зрения теории молекулярных орбит. В первом случае имеем один *d*-электрон, который вообще может находиться на уровне t_{2g} или e_g. В основном состоянии он, разумеется, должен быть на более низком уровне t_{2g}. При возбуждении он будет переходить на e_g, а переходу с одного из этих уровней на другой будет отвечать полоса поглощения в видимой части спектра.

При описании этого же иона с точки зрения теории молекулярных орбит, мы в общем случае должны принимать во внимание все электроны шести молекул воды и тот же $3d$-электрон иона Ti^{3+}.

Для упрощения в первом приближении вовлекают в рассмотрение только свободные пары σ-электронов воды и *d*-электрон Ti^{3+}.

Двенадцать электронов воды заполняют связывающие орбиты a_{1g}, e_g и t_{1u} с образованием шести связей. Для *d*-электрона остается уровень t_{2g}, с которого он может при возбуждении переходить на верхний e_g-уровень. Таким образом, можно видеть, что обе рассматриваемые теории объясняют с разных позиций одни и те же экспериментальные данные, касающиеся наличия и локализации полосы поглощения в видимом спектре иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Однако первая из них достигает этого результата, оставляя без внимания структуру лигандов, а вторая учитывает эту структуру. Следовательно, вторая теория охватывает более широкий круг явлений, но зато первая часто более эффективна в смысле численных расчетов.

Мы рассмотрели только простейший октаэдрически построенный ион с одним $3d$-электроном. Однако теория молекулярных орбит позволяет дать описание и значительно более сложных случаев, причем оказывается возможным удовлетворительно интерпретировать спектры поглощения, магнитные и некоторые химические свойства весьма разнообразных по составу комплексов.

Есть группы комплексов, по отношению к которым теория кристаллического поля оказывается бессильной. Таковы все комплексы, в образовании которых принимают участие π-связи. Сюда относятся многочисленные комплексы, образованные металлами и ненасыщенными углеводородами и в особенности комплексы типа ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$. Метод молекулярных орбит был эффективно использован Е. М. Шусторовичем и М. Е. Дяткиной [49] для истолкования ряда свойств комплексов такого типа.

Большие успехи теории кристаллического поля создали ей очень много приверженцев. Понимая, однако, что пренебрежение структурой лигандов в общем случае недопустимо, большинство комплексников-теоретиков пришло к выводу о том, что наиболее эффективным подходом к описанию свойств комплексных соединений является комбинация теории кристаллического поля с теорией молекулярных орбит, которая и получила название теории поля лигандов.

В этой теории основное явление расщепления термов центрального иона рассматривается как результат ряда более или менее независимых и дополняющих друг друга факторов. По выражению Оргела, упомянутое расщепление рассматривается как суммарный эффект электростатических факторов, σ-связей, π-связей и т. д.

Если можно считать очевидным, что теория кристаллического поля не может, по самому существу, стать единой универсальной теорией связи в комплексных соединениях, то теория молекулярных орбит *принципиально* способна на это как в комбинации с

электростатической теорией, так и без нее. Однако расчетные трудности и отсутствие наглядности теории молекулярных орбит пока еще не позволяют ей одержать полную победу над конкурирующими воззрениями. Можно вполне согласиться с Балльхауэеном [50], который пишет, что если бы можно было точно рассчитывать электронные структуры, то понятие «теория химической связи» отпало бы и заменилось решениями уравнения Шредингера для любых частных случаев. Подобное положение, которое можно было бы назвать идеальным, еще далеко не достигнуто, и поэтому автор этой книги сохранил и в этом издании представления, которые многие теоретики считают уже безнадежно устаревшими, как например доквантовые электростатические и поляризационные представления. На собственном опыте и на опыте своих сотрудников автор имел возможность убедиться, что, несмотря на их несовершенство, упомянутые представления еще не утратили предсказательного значения.

Глава VIII

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ ГРУПП

1. О РАЗЛИЧИЯХ В СВОЙСТВАХ ИЗОМЕРОВ

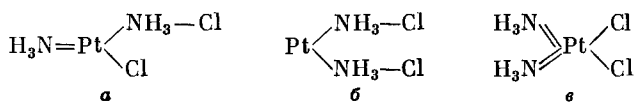
Координационная теория не давала определенных представлений о природе побочной валентности, и в связи с этим на ее основе сравнительно мало что можно было сказать о химическом поведении групп, координированных во внутренней сфере комплексных соединений. Правда, эта теория установила вполне четкую связь между составом комплекса и функцией неионогенно связанных кислотных остатков. Она также указала, какие пути должны приводить к образованию изомеров *цис*-строения (реакции получения соединений *цис*-строения из соединений типа $[Co(NH_3)_4CO_3]X$ или соединений диолового типа). Однако она не могла сколько-нибудь рационально объяснить, почему, например, относящаяся к типу $[MeA_2X_2]$ соль $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ действительно практически ведет себя как неэлектролит, в то время как, например $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ хорошо проводит в водном растворе электрический ток. Точно так же она не могла объяснить, почему, например, при нагревании ксантосоли $[Co(NH_3)_5NO_2](NO_2)_2$ получается кроцеосоль *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$, а не соответствующий *цис*-изомер. Координационная теория, констатируя, что, например, соли $[MeA_2X_2]$ должны существовать в виде двух геометрических изомеров, не давала подхода к разъяснению закономерностей их образования и химического поведения, если не считать тех закономерностей, которые непосредственно вытекали из геометрических соотношений. Так, теория Вернера определенно требует, чтобы при действии на $[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$ соляной кислоты получился (во всяком случае в качестве первичного продукта) *цис*-изомер состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Но координационная теория сама по себе не объясняет наблюдающегося на опыте несомненного различия *цис*- и *транс*-изомерных форм по отношению к разнообразным реагентам, не образующим циклических группировок. Между тем подобные факты были известны в большом количестве, и невозможность объяснения их координационной теорией вызывала ряд возражений против этой последней и служила причиной периодических рецидивов уже с полным

правом осужденных Вернером попыток возрождения структурных теорий комплексных соединений. В качестве образца таких попыток можно привести, например, работы шведского химика Класона [1], который изучал взаимодействие платино-аммиачных соединений с меркаптанами RSH (где R — алкильный радикал). В частности, он установил, что при действии меркаптана на α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ получается мономеркаптид $[Pt(NH_3)_2Cl \cdot SC_2H_5]$. Это соединение легко теряет аммиак, но устойчиво по отношению к соляной кислоте, не выделяющей из комплекса даже следов меркаптана.

При действии же меркаптана на β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ образуется соединение того же состава, гораздо более устойчивое в смысле прочности связи аммиака, но легко разлагающееся соляной кислотой с выделением меркаптана, причем образуется исходный β-изомер.

Класон считал, что подобное различие свойств изомерных соединений $Pt(NH_3)_2Cl_2$ несовместимо со стереохимическим истолкованием изомерии, и предложил взамен свою теорию, представлявшую не что иное, как возвращение к цепной теории, но измененной и дополненной новыми, совершенно гипотетическими представлениями о характере связи аммиака с платиной. Так, по Класону соединение состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ должно существовать не в двух геометрически изомерных формах, а в трех структурно изомерных модификациях следующего строения:



а *б* *в*

Формула *а* должна отражать строение α-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, формула *б* — строение β-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а формула *в* — строение дополнительно ожидаемого, еще не полученного изомера. Попытки найти этот третий изомер, неоднократно встречающиеся в литературе, неизменно терпели неудачу.

Для нас сейчас, однако, наибольший интерес представляет не экспериментальная проверка следствий из представлений Класона, доказавшая, между прочим, несостоятельность его воззрений, и не анализ предлагавшихся им (а также его эпигонами) формул строения платиновых комплексов. Для нас существенно важно различие свойств изомерных соединений PtA_2X_2 и тот факт, что разные исследователи долгое время искали объяснения этих свойств вне рамок представлений координационной теории, несмотря на все блестящие доказательства плодотворности этой последней. Неправильность пути этих исследователей стала окончательно ясна после того, как координационная теория была дополнена представлениями о взаимном влиянии координированных групп.

2. ЗАКОНОМЕРНОСТЬ *ТРАНС*-ВЛИЯНИЯ

Перелом в этом отношении наметился после того, как И. И. Черняев [2] в 1926 г. путем обобщения данных опыта пришел к так называемой закономерности *транс*-влияния. Закономерность эта состоит в том, что координированные в комплексных сферах заместители оказывают влияние друг на друга при условии их взаимного *транс*-расположения. Под *транс*-влиянием той или иной группы И. И. Черняев подразумевал влияние ее на противолежащую группу в смысле ослабления или упрочнения ее связи с центральным атомом.

Закономерность *транс*-влияния была установлена И. И. Черняевым при изучении разнообразных превращений соединений двухвалентной платины. Впоследствии было показано, что эта закономерность применима также к соединениям четырехвалентной платины, двухвалентного палладия, трехвалентных иридия, родия и некоторых других металлов.

Обобщая, можно сказать, что эта закономерность принципиально является применимой ко всем комплексным соединениям, построенным по типу плоскости или по типу октаэдра, т. е. к комплексным соединениям, в которых *транс*-положение понимается в том смысле, что соответствующие заместители разделены центральным атомом. Закономерность *транс*-влияния отнюдь не предполагает, что взаимодействие групп через посредство центрального атома является единственно возможным видом взаимного влияния координированных групп, объединенных в одном комплексном ядре. Разумеется, группы, находящиеся в *цис*-положении, также могут (и должны) оказывать влияние друг на друга. Подобное влияние принципиально может быть двоякого рода. С одной стороны, это может быть взаимодействие соседних групп по типу образования водородной связи, отщепления воды за счет рядом стоящих гидроксилов и т. п. С другой стороны, это может быть взаимодействие рядом стоящих групп, рассматриваемое как эффект *цис*-заместителей на величину *транс*-влияния, имеющего место на определенной координате. Примеры *цис*-эффектов будут рассмотрены ниже.

Сопоставляя результаты разнообразных превращений соединений двухвалентной платины, Черняев пришел к выводу, что *транс*-влияние, оказываемое разными координированными группами в смысле лабилизации связи противолежащего заместителя с центральным атомом, различно по величине для разных групп. Он полагал, что наиболее сильное лабилизующее действие, вообще говоря, производят кислотные остатки. Молекулам нейтральных заместителей типа аммиака, аминов и воды он приписывал значительно меньшее *транс*-влияние.

На основании работ Черняева отдельные координированные заместители по присущей им способности производить *транс*-влияние могут быть расположены примерно в такой последовательности:

NO_2^-, $SCN^- > Br^- > Cl^- > \frac{En}{2} > NH_3 > H_2O$. Более полный ряд *транс*-влияния, построенный с учетом новых данных, имеет вид:

$$CN^- \approx El \approx CO \approx NO > Thio \approx R_2S \approx R_3P \approx NO_2^- \approx I^- \approx SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- \approx RNH_2 > NH_3 > H_2O$$

Ряд этот имеет лишь качественное и сугубо ориентировочное значение. Подчеркивая большую величину *транс*-влияния кислотных остатков по сравнению с координированными нейтральными молекулами типа NH_3, аминов или H_2O, И. И. Черняев приписывал большую величину *транс*-влияния тиомочевине. Причину этого явления он усматривал в родственной близости тиомочевины и роданида аммония.

На опыте *транс*-влияние проявляется в том, что расположенные в *транс*-положении к координированным анионам (или вообще группам, обладающим значительным коэффициентом *транс*-влияния) молекулы или радикалы более легко поддаются замещению, вытеснению, легче вступают в реакции обменного разложения и (в частном случае координированных анионов) оказываются значительно менее неионогенно связанными, чем анионы, не подверженные действию соответствующего *транс*-радикала.

Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие рассматриваемое явление.

В соединениях, которые содержат комплексный ион $[Pt(NH_3)_3NO_2]^+$, одна из молекул NH_3 очень легко замещается при воздействии в растворе различными другими группами. При этом образуются всегда соединения, в которых вновь вступившая в комплекс группа находится в *транс*-положении к нитрогруппе.

Точно так же при «сухом нагревании» полученного Л. А. Чугаевым и С. С. Кильтыновичем [3] нитротриамминплатонитрита $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ образуется исключительно *транс*-динитродиамминплатина в соответствии с уравнением:

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NO_2 \end{matrix}\right] NO_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} O_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NO_2 \end{matrix}\right] + NH_3$$

Эти явления показывают, что молекула аммиака, находящаяся в *транс*-положении к нитрогруппе, связана менее прочно, чем две другие молекулы NH_3, расположенные друг против друга.

Если действовать соляной кислотой на хлоротриамминплатохлорид $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, то реакция приводит опять-таки к образованию *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. И здесь молекула аммиака, лабилизованная противолежащим хлором, замещается хлором, в то время как остальные молекулы аммиака остаются нетронутыми. Все же ряд фактов свидетельствует о том, что в этом случае ослабление связи NH_3 с платиной выражено в меньшей степени, чем в предыдущем, в соответствии с меньшим *транс*-влиянием хлора по сравнению с нитрогруппой.

Могут быть синтезированы *цис-транс*-изомерные соли состава $[Pt(NH_3)_2NO_2Cl]$. Строение этих соединений выражается координационными формулами:

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{matrix}\right] \quad \text{и} \quad \left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix}\right]$$

В одном из этих соединений атом хлора находится в *цис*-положении к обладающей большим *транс*-влиянием нитрогруппе, а в другом — в *транс*-положении.

Хлор *транс*-нитрохлорида с большой легкостью подвергается замещению аммиаком или аминами в условиях, при которых *цис*-изомер не реагирует. С чрезвычайной легкостью идет также замещение этого лабилизованного хлора водой, что сильно отражается на величине молекулярной электропроводности *транс*-нитрохлорида. Данные соединения по типу вообще должны были бы вести себя как неэлектролиты. *Цис*-изомер, действительно, ведет себя таким образом, по крайней мере в первые минуты после растворения в воде. Между тем *транс*-изомер с первого же момента показывает значительную величину электропроводности, притом не меняющуюся во времени и зависящую от разведения по закону разбавления Оствальда. Для

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{matrix}\right]$$

наивозможно быстрое определение дало $\mu_{500} = 0{,}67$. Величина молекулярной электропроводности быстро нарастает во времени. Через 21 *ч* $\mu_{500} = 51{,}8$, через 75 *ч* 61,8. Начальное значение $\mu_{1500} = 1{,}3$.

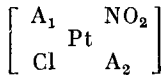
Для *транс*-изомера

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix}\right]$$

имеем $\mu_{1000} = 41{,}6$; $\mu_{2000} = 56{,}6$; $\mu_{5000} = 92{,}4$. В противоположность *цис*-изомеру величина электропроводности практически не изменяется во времени. Большая величина электропроводности *транс*-изомера обусловлена процессом гидратации, который может быть выражен уравнением:

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix}\right] + H_2O \rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_3N & & NO_2 \\ & Pt & \\ H_2O & & NH_3 \end{matrix}\right] Cl$$

Подобная лабилизация хлора под действием противолежащей нитрогруппы характерна для всего класса нитрохлоридов общей формулы

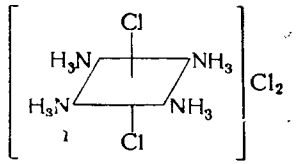


где A_1 и A_2 — какие-либо амины.

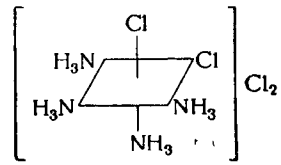
Такие соли могут быть с полным правом названы «слабыми» солями по аналогии с подчиняющимися закону разбавления слабыми кислотами и основаниями.

Закономерность *транс*-влияния охватывает очень большое количество фактов из области химии комплексов. Она дает исследователю возможность предвидеть направление реакции во внутренней сфере. Благодаря этому оказалось возможным синтезировать ряд соединений, пути получения которых без учета закономерности *транс*-влияния были бы неясны.

Так, согласно координационной теории, диацидотетраммины Pt(IV) состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ должны существовать в виде двух геометрических изомеров:

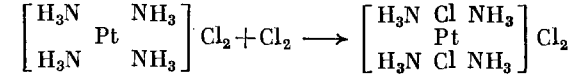


транс



цис

Однако до самого последнего времени была известна только одна форма соли этого состава, а именно так называемая соль Гро, легко получающаяся при окислении хлором тетрамминплатохлорида согласно уравнению:

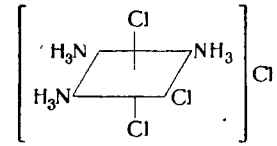


В этой соли, следовательно, оба хлора находятся в *транс*-положении друг к другу.

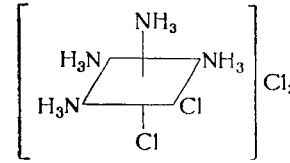
Использование закономерности *транс*-влияния дало возможность И. И. Черняеву [4] теоретически представить себе путь синтеза соответствующего *цис*-изомера.

Действительно, представим се бетрихлоротриамминплатохлорид $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, получающийся посредством окисления соли

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ хлором. Соль эта должна иметь координационное строение:

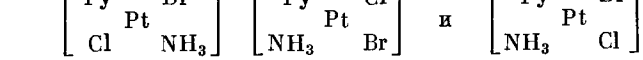


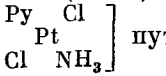
В комплексном ионе этой соли содержатся три иона хлора. Два из них расположены друг против друга и, следовательно, взаимно лабилизуются. Третий ион хлора расположен против молекулы аммиака, обладающей гораздо меньшим *транс*-влиянием, чем ион хлора. Если действовать на эту соль аммиаком, вообще способным замещать внутрикомплексный хлор, то в соответствии с представлением о *транс*-влиянии можно ожидать, что наиболее легко замещаться будет один из лабилизованных атомов хлора, и таким путем должна получиться соль строения:

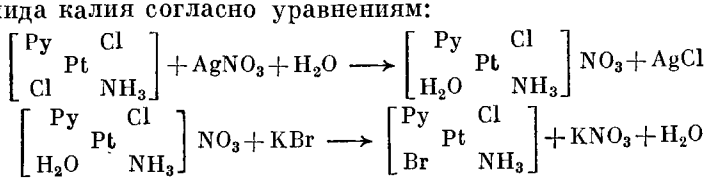


т. е. *цис*-изомер соли Гро. Ожидания теории полностью оправдались на опыте.

Блестящими примерами использования *транс*-влияния, как руководящего принципа при выборе путей синтеза, являются получение И. И. Черняевым и О. Н. Адриановой [5] пяти геометрических изомеров состава $[PtEnNH_3NO_2ClBr]Cl$ (ср. стр. 171), а также осуществленный А. Д. Гельман [6] с сотрудниками синтез трех требуемых координационной теорией изомеров состава $[PtNH_3PyClBr]$. Координационное строение этих последних изомеров выражается формулами:



Первый (слева) изомер был синтезирован, исходя из легкодоступного  путем последовательного действия нитрата серебра и бромида калия согласно уравнениям:



Второй (слева) изомер был получен согласно уравнениям:

$$Me\left[\begin{matrix}NH_3 & Cl\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+KBr\longrightarrow Me\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+KCl$$

(в первую очередь замещается хлор, лабилизованный противолежащим хлором в то время как хлор, расположенный против NH_3, менее подвижен) и

$$Me\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+Py\longrightarrow\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ Py & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+MeCl$$

(пиридином замещается наиболее подвижный хлор, находящийся в *транс*-положении к более сильно «*транс*-влияющему» брому).

Наконец, третий изомер был синтезирован из пиридинового аналога соли Косса согласно уравнениям:

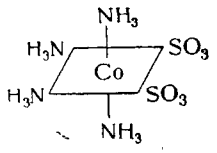
$$Me\left[\begin{matrix}Py & Cl\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+KBr\longrightarrow Me\left[\begin{matrix}Py & Br\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+KCl$$

и

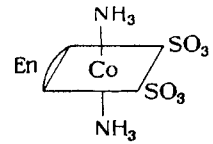
$$Me\left[\begin{matrix}Py & Br\\ Cl & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+NH_3\longrightarrow\left[\begin{matrix}Py & Br\\ NH_3 & Pt\\ Cl & \end{matrix}\right]+MeCl$$

Дальнейшими примерами использования принципа *транс*-влияния для осуществления синтезов комплексных соединений четырехвалентной платины могут служить упомянутые на стр. 183 реакции получения нового триаммина Pt(IV), изомерного давно известному дихлорохлороамминдиамминплатехлориду или хлориду Клеве, а также синтез солей иодпентамминового ряда (стр. 56) и всех возможных изомеров соли Бломстранда $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ (стр. 190). Примером *транс*-влияния у производных Co(III) является реакция синтеза кроцеосолей (стр. 71) при взаимодействии в водном растворе солей нитропентамминового ряда с $NaNO_2$. В данном случае вступающая в комплекс нитрогруппа вытесняет молекулу аммиака, стоящую в *транс*-положении к координированной нитрогруппе, в результате чего образуется характерный для кроцеосолей катион *транс*-динитротетрамминкобальтиряда.

Далее, можно указать на то, что Бэйлару и Пеппарду [7] удалось осуществить реакцию, при которой комплексный ион строения



при действии этилендиамина превращался в



Этот факт свидетельствует о лабилизации координированных молекул аммиака противолежащими остатками SO_3^{2-}.

С позиций принципа *транс*-влияния можно понять установленное еще С. М. Иергенсеном (стр. 72) характерное различие в отношении изомерных динитротетрамминов трехвалентного кобальта к концентрированной соляной кислоте. Так, *транс*-изомер (кроцеосоль, по Иергенсену) реагирует согласно уравнению:

$$\underset{транс}{[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl}+HCl\longrightarrow\underset{транс}{[Co(NH_3)_4NO_2Cl]Cl}+HNO_2$$

Подобный характер взаимодействия указывает на различие реакционной способности нитрогруппы, стоящей в *транс*-положении к другой нитрогруппе, и нитрогруппы, в *транс*-положении к которой стоит ион хлора.

Цис-изомер (флавосоль, по Иергенсену) реагирует согласно уравнению:

$$\underset{цис}{[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl}+2HCl\longrightarrow\underset{транс}{[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl}+2HNO_2$$

В этом случае замещаются обе нитрогруппы. Однако только что приведенное взаимодействие *цис*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ с соляной кислотой осложнено молекулярной перегруппировкой первично образующейся неустойчивой в кислой среде соли *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ в *транс*-изомер.

Подобные перегруппировки, осложняющие изучение *транс*-влияния на соединениях кобальта и хрома, наблюдаются и на производных двухвалентного палладия, которые, как правило, являются менее прочными и более лабильными, чем соответствующие комплексы двухвалентной платины.

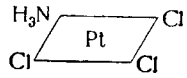
Закономерность *транс*-влияния дает возможность связать воедино и объяснить все важнейшие эмпирические закономерности химии комплексных соединений платины (см. главу V).

Как известно, действие аммиака или аминов на тетрацидоплатоаты $K_2[PtX_4]$ приводит к образованию диацидодиаминов *цис*-конфигурации (закономерность Пейроне). С другой стороны, расщепление тетраминов $[PtA_4]X_2$ приводит к диацидодиаминам *транс*-конфигурации (закономерность Иергенсена).

Далее, известно характерное различие *цис*- и *транс*-изомеров состава $[PtA_2X_2]$ по их отношению к тиомочевине.

Рассмотрим эти закономерности с точки зрения *транс*-влияния.

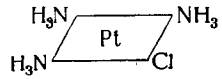
При действии аммиака на соль $K_2[PtCl_4]$ в первую очередь получается моноаммин $K[PtNH_3Cl_3]$. Комплексный ион моноаммина имеет следующее координационное строение:



Поскольку аммиак имеет меньшее *транс*-влияние, чем хлор, ион хлора, находящийся в *транс*-положении к молекуле аммиака, должен быть менее реакционноспособен, чем оба остальных иона хлора. Естественно поэтому, что действие следующей молекулы аммиака направляется на один — любой из двух лабилизованных ионов хлора, результатом чего и является возникновение *цис*-диаммина.

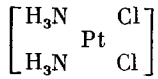
Наоборот, при расщеплении тетраминов типа $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ промежуточным продуктом должен быть триамин типа $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$.

Строение триамминового иона выражается формулой:

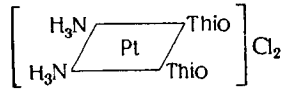


Поскольку хлор обладает большим *транс*-влиянием, чем аммиак, связь молекулы NH_3, находящейся в *транс*-положении к иону хлора, оказывается ослабленной, и эта молекула подвергается замещению следующим вступающим во внутреннюю координационную сферу кислотным остатком. В результате получается *транс*-диаммин.

Если принять большое *транс*-влияние тиомочевины, то точно так же без труда объясняется и правильность, на которой основана реакция Н. С. Курнакова. Действительно, при действии тиомочевины на *цис*-соединения типа



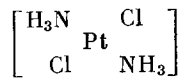
в первую очередь происходит замещение молекулами тиомочевины кислотных остатков. При этом промежуточно должен был бы образоваться продукт:



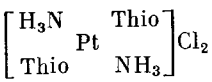
Если, однако, тиомочевина обладает большой величиной *транс*-влияния, то стоящие к ней в *транс*-положении молекулы должны быть лабилизованы, и совершенно естественно, что они подвергаются замещению избыточными молекулами тиомочевины, вообще обладающей большой тенденцией к комплексообразованию с платиной.

Промежуточный продукт в данном случае настолько неустойчив, что его пока не удалось изолировать *.

При действии тиомочевины на *транс*-соединения типа



в первую очередь опять-таки замещаются кислотные остатки и образуется соединение



Однако в этом соединении молекулы аммиака не лабилизованы тиомочевиной, связь их с атомом платины такая же, как в исходном *транс*-диаммине, и поэтому реакция останавливается на этом этапе.

Если применять жесткие условия воздействия, а именно, брать большой избыток тиомочевины и вести реакцию при высокой температуре, то можно заместить молекулы аммиака тиомочевиной и в этом последнем соединении.

На основании сказанного мы можем видеть, что действительно все указанные эмпирические правильности объясняются с точки зрения закономерности И. И. Черняева.

Но объясняя найденные на опыте закономерности, теория *транс*-влияния позволяет предвидеть и уклонения от них. Действительно, образование *цис*-диаминов в условиях действия аммиака или аминов на тетрацидоплатоаты обусловлено по существу тем, что *транс*-влияние аммиака или аминов меньше *транс*-влияния кислотных остатков. Это же обстоятельство определяет и «нормальный» ход расщепления тетраминов. Если мы, однако, представим себе, что вновь вступающая в комплекс группа обладает значительно большим *транс*-влиянием, чем группы, содержащиеся в исходном комплексе, то в условиях получения α-изомеров должны образоваться не *цис*- а *транс*-диамины.

Точно так же, если *транс*-влияние вновь вступающей в тетраминовый ион группы будет меньше, чем *транс*-влияние молекул, координированных в исходном комплексе, то вместо *транс*-расщепления тетраминов должно иметь место *цис*-расщепление.

Представим себе комплексный ион $[PtX_4]$, в котором роль X может играть любая группа атомов независимо от ее электрохимической природы. Будем действовать на такой ион группами A, вообще способными вступать в обмен с группами X. Тогда, если *транс*-влияние A больше *транс*-влияния X, следующая вступающая в комплекс группа A будет преимущественно становиться в

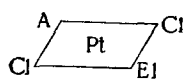
* А. А. Гринбергу и З. А. Разумовой[8] удалось синтезировать подобное соединение для случая, когда молекулы аммиака заменены более прочно связанными молекулами триэтилфосфина.

транс-положение к первой молекуле A. В обратном случае (*транс*-влияние A меньше *транс*-влияния X) вторая группа A будет преимущественно становиться в *цис*-положение к первой группе A.

Если в отношении *транс*-влияния группы A и X равны между собой или очень близки друг к другу, то оба направления реакции почти (или совсем) равновероятны, и тогда следует ожидать получения смесей геометрических изомеров.

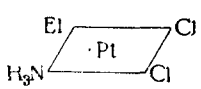
На основе этих соображений, высказанных автором еще в 1941 г. (см. 1-е издание этой книги), можно объяснить ряд отклонений от закономерностей Пейроне и Иергенсена, а также некоторые особенности действия различных молекул на соединения $K_2[PtX_4]$ и расщепления тетраминов типа $[PtA_4]X_2$.

Так, А. Д. Гельман обнаружила, что если действовать этиленом на $K_2[PtCl_4]$, то получается так называемая соль Цейзе $K[PtEtCl_3]$. При действии на эту соль аминов получаются *транс*-продукты состава $[PtEtACl_2]$. Строение их выражается формулами типа:



Вступление амина A в *транс*-положение к этилену объясняется тем, что обладающий большим *транс*-влиянием этилен лабилизует в соли Цейзе ион хлора, находящийся к нему в *транс*-положении, и тем самым создает предпосылку для замещения амином именно этого иона хлора.

Если же действовать этиленом на соль $K[PtNH_3Cl_3]$, то в этом случае молекула этилена заместит один из ионов хлора, лабилизующих друг друга, и получится *цис*-соединение строения:



И. И. Черняев и А. Д. Гельман [9] отметили, что в данном случае конфигурация получающегося продукта зависит от последовательности введения заместителей в комплекс с учетом различной величины их *транс*-влияния.

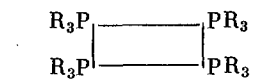
Соотношения величин *транс*-влияния, по-видимому, могут объяснить и результаты работ Иенсена (стр. 227).

Как уже было указано, Иенсен [10] показал, что расщепление ряда соединений типа $[PtA_4]X_2$ (где A — тиоэфир или третичный фосфин) приводит к образованию не *транс*-, а *цис*-изомеров типа $[PtA_2X_2]$. Конфигурация получающихся при этом соединений была установлена с помощью измерения дипольных моментов.

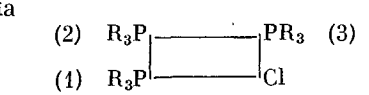
Однако здесь не лишним будет напомнить незаслуженно забытые данные Л. А. Чугаева [11], который химическим путем доказал возможность *цис*-расщепления тетраминовых комплексов, содержащих координированные дисульфиды.

Иенсен также показал, что при действии третичных фосфинов на $K_2[PtI_4]$ получается в чистом виде *транс*-$\left[\begin{matrix} R_3P & I \\ I & PR_3 \end{matrix}\right]Pt$, а не *цис*-форма, которая должна была бы получиться в соответствии с закономерностью Пейроне. Совершенно так же идет процесс при действии триэтилфосфина на $K_2[Pt(NO_2)_4]$. При действии триэтилфосфина на $K_2[PtCl_4]$, а также $K_2[PtBr_4]$ основными продуктами реакции являются соли типа $[Pt(E_3P)_4][PtX_4]$, при нагревании подвергающиеся деполимеризации в соответствующие мономеры.

Эти данные становятся понятными, если только допустить большую величину *транс*-влияния тиоэфиров и третичных фосфинов (см. ниже) *. Действительно, так как PR_3 или R_2S обладают большим *транс*-влиянием, чем хлор-ион, то после вступления одного хлор-иона в комплекс



и образования иона



следующий хлор-ион должен стать на место (1) или (3), так как лабильность связи PR_3 на месте (2) оказывается минимальной.

Совершенно так же объясняется образование *транс*-изомеров при действии триэтилфосфина на $K_2[PtI_4]$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$.

Даже тот факт, что при действии триэтилфосфина, а также ряда тиоэфиров на $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtBr_4]$ в основном получаются координационные полимеры типа $[Pt(PR_3)_4][PtX_4]$, легко вытекает из изложенных соображений, если только принять еще во внимание меньшую прочность связи внутрикомплексного брома и хлора по сравнению с иодом и нитрогруппой. При вступлении первой молекулы тиоэфира или третичного фосфина в комплексный ион $\left[\begin{matrix} Cl & Cl \\ Cl & Cl \end{matrix}\right]Pt^{2-}$ молекула эта замещает один из ионов хлора (безразлично какой). В результате получается ион $\left[\begin{matrix} Cl & Cl \\ Cl & PR_3 \end{matrix}\right]Pt^{-}$. В этом продукте наиболее лабилизованным является ион хлора, стоящий против группы PR_3. Однако поскольку первая молекула PR_3 смогла заместить ион хлора, лабилизованный противолежащим ионом хлора, это же вполне может случиться и по отношению к одному из оставшихся ионов

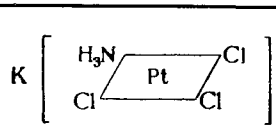
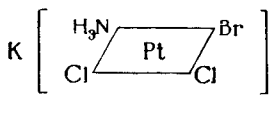
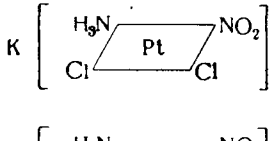
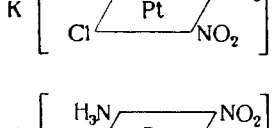
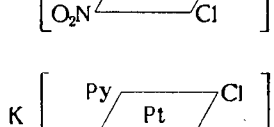
* Большое *транс*-влияние триэтилфосфина, а также эфиров фосфористой кислоты экспериментально доказано А. А. Гринбергом, А. Д. Троицкой и З. А. Разумовой [12].

хлора на координате Cl—Pt—Cl, что и должно неизбежно привести к образованию иона $[Pt(PR_3)_4]^{2+}$, который с не успевшими еще прореагировать ионами $[PtCl_4]^{2-}$ дает труднорастворимую соль состава $[Pt(PR_3)_4][PtX_4]$. В случае солей $K_2[PtI_4]$ или $K_2[Pt(NO_2)_4]$ прочность связи анионов больше и это может служить объяснением определенного преобладания течения реакции в направлении, определяемом вновь вступившим заместителем.

Наблюденное автором аномальное расщепление $[Pt(NH_3)_4](SCN)_2$, приводящее к образованию $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$, также объясняется комбинацией очень резко выраженной тенденции иона SCN^- к неионогенному сочетанию с платиной и присущей ему большой величиной *транс*-влияния.

Таблица 26

Константы скорости реакций соединений Pt(II) *с пиридином*

Реакции	$K \cdot 10^4$				$E_{ср}$, *кал/моль*	lg Z
	20° C	25° C	30° C	35° C		
 + Py	36,60	63,00	108,0	180,0	19 000	11,74
 + Py	108,3	176,3	286,0	450,0	17 000	10,74
 + Py	400,0	555,1	753,4	1003,2	11 000	6,78
 + Py	368,2	515,4	722,8	975,2	11 640	7,25
 + Py	216,3	323,1	472,0	688,4	13 780	8,63
+ Py	49,40	85,30	142,8	235,2	18 600	11,57

За последние годы получен ряд новых экспериментальных данных, позволяющих численно охарактеризовать величину взаимного влияния отдельных групп, координированных при центральных атомах Pt(II), Pt(IV), Rh(III) и Co(III). Эти данные были получены разными методами.

С одной стороны, нужно назвать кинетические методы, включая метод изотопного обмена, а с другой, — оптические, электрохимические и термические методы, а также метод рентгеноструктурного анализа.

Прежде всего надо указать на кинетические характеристики *транс*-влияния, полученные А. Д. Гельман [13], О. Е. Звягинцевым [14] и Е. Ф. Карандашевой-Шубочкиной. Упомянутые авторы изучали скорость внедрения пиридина в соли состава $K\left[\begin{matrix} NH_3 & X \\ Cl & Cl \end{matrix}\right]Pt$ (где X — Cl^-, Br^-, NO_2^-, C_2H_4).

В первой работе о скорости реакции судили по появлению осадка диамина. В дальнейшем методика была изменена — стали непосредственно измерять изменение во времени концентрации пиридина (О. Е. Звягинцев и Е. Ф. Карандашева).

Численные данные для изученных производных Pt(II) приведены в табл. 26, а для производных Pt(IV) в табл. 27.

Из табл. 26 и 27 можно видеть, что:

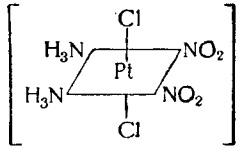
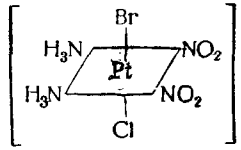
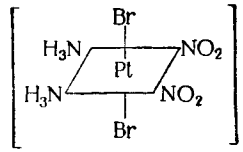
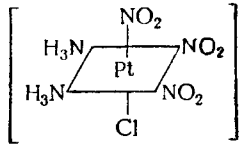
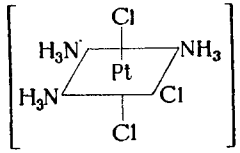
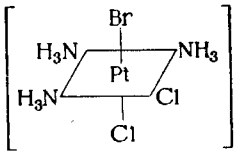
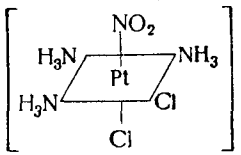
1. В изученных соединениях Pt(II) константа скорости внедрения пиридина на место хлора оказывается максимальной на координате NO_2—Pt—Cl. Затем следует координата Br—Pt—Cl и, наконец, наименьшее значение константы наблюдается на координате Cl—Pt—Cl. Константы вычислены по уравнению реакций второго порядка.

2. Средние значения энергии активации для соединений Pt(II) колеблются от максимального значения (19 000 *кал/моль*) для процесса на координате Cl—Pt—Cl до 11 000 *кал/моль* (для процесса на координате NO_2—Pt—Cl).

3. У производных Pt(IV) константы скорости внедрения пиридина во много раз меньше, что отражает гораздо меньшую лабильность связи Pt(IV)—Cl по сравнению с Pt(II)—Cl. Так, при 25° C константа скорости реакции внедрения пиридина на координате Cl—Pt(II)—Cl в 22,5 раза больше, чем соответствующая константа для координаты Cl—Pt(IV)—Cl в составе диаминов, и в 33 раза больше, чем константа для той же координаты в составе триаминов. Если сравнить константы для координат Cl—Pt(II)—Br и Cl—Pt(IV)—Br, то соответственно получим для $\frac{K_{II}}{K_{IV}}$ величины 23 и 24. Если сравнивать между собой попарно константы Cl—Pt(II)—Cl и Cl—Pt(II)—Br и Cl—Pt(IV)—Cl и Cl—Pt(IV)—Br, то для 25° C получим для $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$

Таблица 27

Константы скорости реакций соединений **Pt(IV)** *с пиридином*

Реакции	$K \cdot 10^4$ 25° C	30° C	35° C	40° C	E, кал/моль	lg Z
 + Py	2,820	5,050	9,000	15,56	21 100	11,93
 + Py	7,590	13,06	22,00	36,00	19 200	10,97
 + Py	5,520	9,569	16,32	—	19 650	11,16
 + Py	1,260	2,302	4,180	7,410	21 870	12,14
 Cl + Py	1,880	3,42	6,052	10,56	21 250	11,86
 Cl + Py	5,20	9,00	15,00	25,00	19 300	10,88
 Cl + Py	0,660	1,200	2,180	3,85	21 800	11,81

2,8 и 2,69. Можно видеть, что соотношение величин *транс*-влияния брома и хлора в производных Pt(II) и Pt(IV) оказывается почти одинаковым. Наряду с этим видно, что *транс*-влияние группы NO_2^-, столь резко выраженное у производных Pt(II), почти не проявляется у производных Pt(IV). Во всяком случае *транс*-влияние группы NO_2^-, координированной при Pt(IV), значительно меньше *транс*-влияния хлора, не говоря уже о броме.

Если учесть тот факт, что скорость замещения пиридином хлора, стоящего в *транс*-положении к этилену в соединениях Pt(II), настолько велика, что не было возможности изучать кинетику, то можно видеть, что данные О. Е. Звягинцева и Е. Ф. Карандашевой находятся в хорошем согласии с качественным рядом координированных групп по величине оказываемого *транс*-влияния в соединениях Pt(II) (стр. 340). С другой стороны, эти данные показывают, что величина *транс*-влияния нитрогруппы зависит от степени окисления центрального атома и что тем самым ряды по величине *транс*-влияния, вообще говоря, не имеют абсолютного характера. Этот вывод из данных по кинетике взаимодействия с пиридином производных Pt(II) и Pt(IV), содержащих нитрогруппу, находится в полном согласии с аналогичным выводом, сделанным еще несколько ранее Г. Б. Бокием и С. С. Базановым [15] на основании рефрактометрических данных, с препаративными данными И. И. Черняева и Г. С. Муравейской [16] и А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен [17].

Следует отметить, что как имеющиеся данные по производным Co(III), так и кинетические данные О. Е. Звягинцева и Е. Ф. Карандашевой по внедрению пиридина в комплексы Rh(III) показывают, что в соответствующих координационных сферах *транс*-влияние нитрогруппы больше *транс*-влияния хлора и брома, т. е. что в этих случаях соотношения близки к тем, которые характерны для Pt(II).

Итак, на примере нитрогруппы была впервые установлена зависимость величины *транс*-влияния от природы центрального атома. Автор этой книги, анализируя приведенные выше кинетические данные О. Е. Звягинцева и Е. Ф. Карандашевой, обратил внимание на то, что с увеличением температуры уменьшается разница в величинах *транс*-влияния отдельных групп. Так, если сравнивать коэффициенты скорости внедрения пиридина в соли $K[Pt(NH_3)ClBrCl]$ и $K[PtNH_3Cl_3]$, то при 20° C $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}} = 2{,}96$, при 30° C — 2,65, при 35° C — 2,5. При сравнении той же реакции применительно к $K[PtNH_3ClNO_2Cl]$ и $K[Pt(NH_3)ClBrCl]$ имеем при 20° C $\frac{K_{NO_2}}{K_{Br}} = 3{,}7$, при 35° C — 2,2. Такое же явление характерно и для производных Pt(IV), причем для случая хлора и брома характер зависимости почти такой же, как и для Pt(II). Таким образом, работами советских исследователей за последние годы было показано, что

величина *транс*-влияния, оказываемого группой А на группу В, является функцией природы центрального атома, а также функцией температуры. Кроме того, удалось обнаружить также факты, свидетельствующие о том, что *транс*-влияние, оказываемое группой А на группу В, зависит также от природы других заместителей, находящихся в той же внутренней сфере. Первые указания на это были получены А. А. Гринбергом и А. И. Доброборской [18], показавшими пониженное *транс*-влияние нитрогруппы в соли $K\left[\begin{matrix}NH_3 & & I\\ & Pt & \\ I & & NO_2\end{matrix}\right]$.

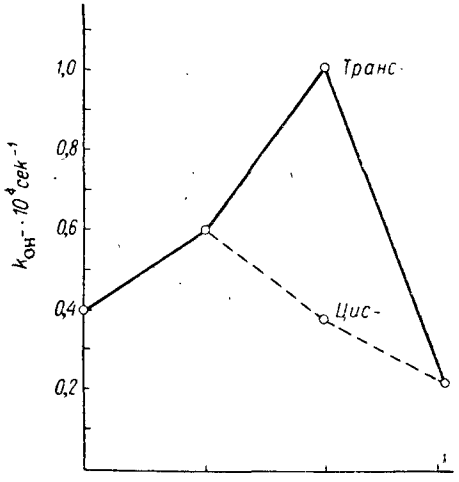


Рис. 43. Константы скорости взаимодействия со щелочью членов переходного ряда ионов $[PtCl_4]^{2-} \longrightarrow [Pt(NH_3)Cl]^+$.

Дальнейшие данные были получены А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным [19] при изучении кинетики взаимодействия $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ и $K_2[PtBr_4]$ со щелочью, $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $K[PtPyCl_3]$, $K_2[PtBr_4]$ и $K[Pt(NH_3)Br_3]$ с аммиаком, $K_2[PtCl_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$ и $K[PtPyCl_3]$ с пиридином. Часть указанных реакций была изучена при различных температурах. Почти одновременно была опубликована также работа по кинетике реакций замещения в некоторых производных Pt(II), выполненная Банерджи, Басоло и Пирсоном [20].

Данные, полученные нами и американскими авторами, взаимно дополняют друг друга.

Взаимодействие всех исследованных комплексов со щелочью представляет собой реакцию первого порядка по комплексам и нулевого порядка по щелочи. Скорость реакции во всех изученных случаях определяется внедрением в комплекс воды с образованием соответствующего акво-иона. Образовавшийся акво-ион, представляющий собой слабую кислоту, тотчас реагирует со щелочью с образованием гидроксо-иона согласно схеме:

$$[PtX_3H_2O]^- + OH^- \rightleftarrows [PtX_3OH]^{2-} + H_2O$$

Рассчитанные по уравнению первого порядка константы скорости внедрения воды при 25° С соответственно равны:

$[PtCl_4]^{2-}$ . . . . . $0{,}39 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$
$[PtNH_3Cl_3]^-$. . . $0{,}60 \cdot 10^{-4}$ »
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ . . . $0{,}22 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$
$[PtBr_4]^{2-}$ . . . . . $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ »

Скорость гидратации $[PtCl_4]^{2-}$ была независимо определена также Грентемом, Эльманом и Мартином [21] ($0{,}39 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$) и Банерджи, Басоло и Пирсоном ($0{,}32 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$).

Басоло и Пирсон измерили также скорость взаимодействия со щелочью геометрических изомеров солей $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Для *транс*-изомера $K = 1{,}01 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$, а для *цис*-изомера $0{,}38 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$. На рис. 43 можно видеть, что максимум скорости соответствует *транс*-изомеру $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, а минимум — иону $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. По нашим данным, скорость гидратации иона $[PtNH_3Cl_3]^-$ превышает соответствующую величину для иона $[PtCl_4]^{2-}$*. Константа скорости гидратации $[PtBr_4]^{2-}$ примерно в 4,5 раза больше, чем $[PtCl_4]^{2-}$.

Взаимодействие ионов $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtNH_3Cl_3]^-$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ с аммиаком протекает согласно уравнению второго порядка. Скорость реакции в изученных условиях прямо пропорциональна как концентрации комплекса, так и концентрации аммиака. Прямые экспериментальные данные показывают, что при прочих равных условиях скорость внедрения аммиака в ион $[PtNH_3Cl_3]^-$ больше, чем в $[PtCl_4]^{2-}$, а в $[PtCl_4]^{2-}$ больше, чем в $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$. Учитывая тот факт, что взаимодействие $K[PtNH_3Cl_3]$ с аммиаком протекает быстрее, чем взаимодействие $K_2[PtCl_4]$ с аммиаком, расчет константы скорости для реакции $K_2[PtCl_4]$ с аммиаком производился также с помощью специально выведенных уравнений для консекутивных реакций. Значения констант скорости реакции $K_2[PtCl_4]$, вычисленные по специальным уравнениям, а также по уравнению реакций второго порядка при неэквивалентных массах мало отличались друг от друга. Приводим значения констант скорости при 25° С, найденных для начальных периодов реакций (когда в наименьшей степени сказываются осложнения из-за побочных реакций):

$[PtCl_4]^{2-}$ . . . . . $0{,}42 \cdot 10^{-3}$ *л*/(*моль*·*сек*)
$[PtNH_3Cl_3]^-$ . . . . $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ »
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ . . . $0{,}37 \cdot 10^{-3}$ »

Кинетические данные получены для 13 систем (опыты Ю. Н. Кукушкина [19]). Полученные нами данные, а также некоторые данные других авторов сопоставлены в табл. 28 и 29.

С учетом значения константы скорости для реакции *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с NH_3, найденного путем пересчета экспериментальных данных Банерджи, Басоло и Пирсона, можно составить график, иллюстрирующий скорость взаимодействия с аммиаком ряда соединений $K_2[PtCl_4]$—$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ (рис. 44).

* По данным Эльмана, Рейшуса и Мартина [22] эти скорости практически одинаковы. В последней работе американские авторы получили результаты, совпадающие с нашими.

Таблица 28

Константы скорости реакций замещения

Комплекс *	Вступающая группа		
	OH^- (H_2O), сек$^{-1}$	NH_3, л/(моль·сек)	Py, л/(моль·сек)
$K_2[PtCl_4]$	$0{,}39\cdot10^{-4}$ $0{,}386\cdot10^{-4}$ $0{,}32\cdot10^{-4}$	$0{,}42\cdot10^{-3}$	$1{,}71\cdot10^{-3}$
$K[PtNH_3Cl_3]$	$0{,}60\cdot10^{-4}$	$1{,}14\cdot10^{-3}$	$3{,}28\cdot10^{-3}$
$K[PtPyCl_3]$	—	$1{,}75\cdot10^{-3}$	$5{,}71\cdot10^{-3}$
$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	$0{,}22\cdot10^{-4}$	$0{,}37\cdot10^{-3}$	—
$[PtNH_3Cl_3]^-$	$1{,}01\cdot10^{-4}$	$2{,}9\cdot10^{-3}$	—
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$0{,}38\cdot10^{-4}$ **	—	—
$K_2[PtBr_4]$	$1{,}62\cdot10^{-4}$	$3{,}1\cdot10^{-3}$	—

* Замещаемый лиганд в формуле исходного комплекса выделен полужирным шрифтом.
** По новым данным $0{,}25\cdot10^{-4}$.

Рис. 44 в общем аналогичен тому, который уже был приведен для взаимодействия членов переходного ряда $[PtCl_4]^{2-}$ — $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ со щелочью. И в случае реакции с аммиаком максимум скорости приходится на *транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$. Константа скорости для моноаммина больше, чем для хлороплатинита, причем соотношение констант больше, чем в случае щелочи (2,7 вместо 1,5).

Из приведенных выше данных можно сделать некоторые новые выводы:

1. Установленное нами ранее обратное соответствие между термодинамической прочностью некоторых производных Pt(II) и их кинетической лабильностью проявляется не только в реакциях изотопного обмена, но также и при взаимодействии соответствующих ионов с молекулами воды и аммиака. Так, комплексный ион $[PtBr_4]^{2-}$, характеризующийся меньшей величиной константы нестойкости, нежели ион $[PtCl_4]^{2-}$ (соответственно 10^{-21} и 10^{-16}), гораздо быстрее обменивается ионами брома с окружающей средой, а также гораздо

быстрее вступает в реакции замещения. На стр. 445 приведены вновь определенные Г. А. Шагисултановой [23] и мною значения констант нестойкости для производных Pt(II), образующих переходный ряд Вернера — Миолати. Согласно этим данным, равновесное отщепление иона хлора согласно схеме

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

происходит в значительно большей степени, чем в случае соответствующей бромидной системы или иона $[PtNH_3Cl]^-$. Однако скорость вступления аммиака в ионы $[PtBr_4]^{2-}$ или $[PtNH_3Cl_3]^-$ больше, чем в $[PtCl_4]^{2-}$.

2. Скорость внедрения аммиака и пиридина в ионы моноаминового типа (в частности $[PtNH_3Cl_3]^-$, $[PtNH_3Br_3]^-$, $[PtPyCl_3]^-$) значительно превышает скорость внедрения аммиака в ионы типа $[PtX_4]^{2-}$ (при том же X^-). Так, константа скорости внедрения аммиака в $[PtNH_3Cl_3]^-$ в 2,7

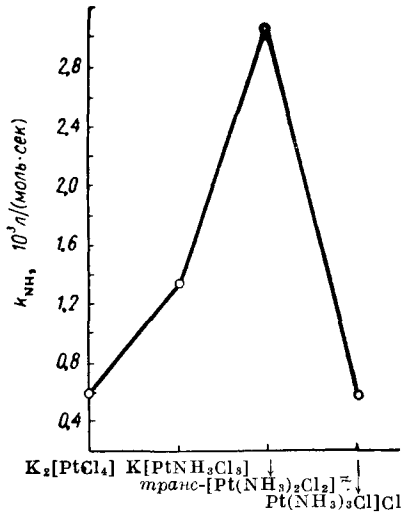


Рис. 44. Константа скорости взаимодействия с аммиаком членов переходного ряда ионов $[PtCl_4]^{2-} \rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl]^+$.

Таблица 29

Кинетические характеристики реакций замещения

Реакция	$K\cdot10^3$, л/(моль·сек)					E, ккал/моль	lg Z
	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C		
$K_2[PtCl_4]+NH_3$	—	0,27	0,42	0,68	1,07	16,6	8,7
$K[PtNH_3Cl_3]+NH_3$	(0,48)	0,73	1,14	1,8	2,61	15,0	8,0
$K_2[PtCl_4]+Py$	0,61	0,98	1,59	2,34	—	15,7	8,5
$K_2[PtBr_4]+NH_3$	1,17	1,94	3,1	5,5	—	17,9	10,55
$K[PtBr_3NH_3]+NH_3$	7,0	—	—	—	—	—	—

раза больше, чем в $[PtCl_4]^{2-}$. Если сравнивать соответствующие бромидные комплексы, то при 15° С константа скорости внедрения аммиака в $[PtNH_3Br_3]^-$ в 6 раз больше, чем в $[PtBr_4]^{2-}$.

Сопоставление данных говорит за то, что в описанных случаях мы имеем дело с внутримолекулярным эффектом *цис*-влияния, выражающегося в том, что под влиянием находящейся в *цис*-положении молекулы аммиака или пиридина возрастает подвижность и реакционная способность атомов хлора или брома, лабилизованных противолежащими *транс*-активными заместителями. Этот *цис*-эффект сказывается значительно сильнее на координате Br—Pt(II)—Br, чем на координате Cl—Pt(II)—Cl. На координате NH_3—Pt—Cl он, если и выражен, то слабо. Кажется, что *цис*-эффект достаточно отчетливо сказывается на координатах, для которых характерен значительный *транс*-эффект. Уже одно это обстоятельство позволяет думать, что обнаруженный А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным [24] кинетический *цис*-эффект можно рассматривать как изменение *транс*-влияния на данной координате за счет влияния *цис*-заместителя. Если сравнивать скорость внедрения аммиака в ионы $[PtPyCl_3]^-$ и $[PtNH_3Cl_3]^-$, то можно видеть, что в первом случае константа скорости реакции в 1,6 раза больше, что как будто указывает на большее (в данном случае) *цис*-влияние пиридина по сравнению с *цис*-влиянием аммиака.

В свете далее рассматриваемых теоретических представлений о природе *транс*-влияния только что упомянутый *цис*-эффект можно понять как результат изменения конкуренции координированных ионов хлора за образование дативной π-связи с платиной или же как результат усиления окислительно-восстановительного взаимодействия координированных ионов хлора с платиной, происходящего за счет уменьшения их числа.

Многочисленные дополнительные примеры *цис*-эффекта упомянутого типа были получены Д. Б. Смоленской и автором [25] при изучении кинетики взаимодействия $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PtBr_4]$, $K[PtNH_3Cl_3]$ и $K[PtPyCl_3]$ с метиламином и этиламином. Что касается проявления *транс*- и *цис*-влияния при реакциях изотопного обмена, то к этому вопросу мы вновь вернемся в главе о кинетике и механизмах комплексообразования.

Данные, приведенные выше, в известной степени характеризуют *транс*-влияние, а также *цис*-влияние, как кинетический эффект. Однако имеются некоторые данные, свидетельствующие о том, что *транс*- (а также *цис*-) влияние может проявляться и независимо от взаимодействия интересующего нас комплекса с другими веществами. Тем самым *транс*- и *цис*-влияния должны иметь и термодинамический аспект.

Первые данные, характеризующие подобное «термодинамическое» *транс*-влияние, были получены при изучении кислотной диссоциации геометрически изомерных ионов состава $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$.

Совокупность соответствующих данных, относящихся как к различным производным Pt(II), так и производным Co(III) и Cr(III), будет рассмотрена в главе IX в связи с общим вопросом о факторах, определяющих кислотные и основные свойства комплексных соединений. Там же будут приведены соответствующие данные, характеризующие термодинамический аспект *цис*-влияния. Кроме этого, имеются и некоторые другие исследования, позволяющие охарактеризовать взаимное влияние групп в «нереагирующей» молекуле.

Так, Г. Б. Бокий и Г. А. Кукина [26] провели полное рентгеноструктурное исследование соединений $K[PtNH_3Cl_3]\cdot H_2O$, $K[PtNH_3Br_3]\cdot H_2O$, $K[PtC_2H_4Cl_3]\cdot H_2O$, $K[PtC_2H_4Br_3]\cdot H_2O$, *цис*-$[PtNH_3C_2H_4Br_2]$ и *цис*-$K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$. Оказалось, что большое *транс*-влияние молекулы этилена заметно сказывается на величине межатомных расстояний в комплексах. Так, расстояние по координате Г—Pt—Г (где Г — Cl, Br) равно 2,32 и 2,42 Å, а по координате C_2H_4—Pt—Г — соответственно равно 2,42 и 2,52 Å. В этих же исследованиях было показано очень малое *транс*-влияние группы NO_2^- в соединениях Pt(IV).

Чатт, Данкансон и Шоу [27] изучали инфракрасные спектры впервые полученных ими комплексных гидридов Pt(II) типа $(PR_3)_2PtHX$ (где R — алкил, а X — галоген или иной одновалентный кислотный остаток). Оказалось, что связь Pt—H характеризуется сильной, хорошо выраженной полосой поглощения в инфракрасном спектре. Частота этой полосы лежит при $\sim 2000\ см^{-1}$. Авторы нашли, что положение этой полосы сильно зависит от природы лигандов, расположенных в *транс*-положении к координированному атому водорода, а также и от природы нейтральных заместителей, находящихся в *цис*-положении к атому водорода. Приводим наиболее вероятную структуру соединений $(E_3P)_2PtHCl$, а также заимствованную из работы английских авторов табл. 30, в которой сопоставлены полученные в гексановом растворе частоты, отвечающие максимумам упомянутой полосы для разных соединений состава $(ER_3)_2PtHX$.

Из табл. 30 видно, что чем больше *транс*-влияние противолежащего лиганда, тем больше уменьшение частоты, отвечающей связи Pt—H. Авторы работы считают, что эти данные согласуются с представлением о том, что *транс*-активные лиганды ослабляют связь группы, расположенной в *транс*-положении к ним. Наряду с этим они не считают, что такое ослабление связи является основной причиной протекания реакций замещения в *транс*-положении к активному лиганду (стр. 368).

В табл. 30 можно найти также примеры *цис*-эффектов.

Возвращаясь к работе Г. Б. Бокия и Г. А. Кукиной, можно констатировать как сам факт структурного отражения *транс*-эффекта, так и то, что этот структурный эквивалент не очень велик даже для столь *транс*-активной группы, как этилен. Это говорит за то, что подобный эффект для менее *транс*-активных групп будет выражен

Таблица 30

Частоты связи **Pt—H** *(в см$^{-1}$) в комплексах* $(ЭR_3)_2PtHX$

(Э—P, As; R — углеводородный радикал; X — одновалентный кислотный остаток; M — метил; E — этил; Pr — пропил; Ph — фенил)

$ЭR_3$ \ X	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_2^-	SCN^-	CN^-
PM_3	2182	—	—	—	—	—	—
PE_3	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
PPr_3	—	2183	—	—	—	—	—
$PPhE_2$	—	2199	—	2179	—	—	—
AsE_3	—	2174	2167	2139	—	2108	—

заметно меньше. Это обстоятельство наряду со спецификой кристаллических решеток объясняет то, что в общем случае эффект *транс*-влияния при превращениях в кристаллическом состоянии выражен слабее, нежели в растворах.

Все приведенные до сих пор величины, характеризующие *транс*-влияние как кинетический и как термодинамический эффект, относились к производным платины. Между тем, делались также разнообразные попытки количественно охарактеризовать *транс*-влияние и на соединениях Co(III). Надо сказать, что все авторы, касавшиеся этого вопроса, начиная с И. И. Черняева, согласны с тем, что у производных Co(III) *транс*-влияние NO_2^- больше, чем NH_3. Однако в отношении других координированных групп мнения отдельных исследователей расходятся. На основании препаративных данных И. И. Черняева и А. Ганиева [28] в кобальтиамминах *транс*-активность группы NO_2^- больше, чем у группы NCS^-. Наоборот, в диоксиминах Co(III) роданогруппа проявляет большую *транс*-активность, чем нитрогруппа.

Согласно данным А. В. Аблова [29] и его сотрудников, кислотные остатки в диоксиминах кобальта располагаются по величине *транс*-влияния в следующем порядке: $Cl^- < Br^- < NO_2^- < I^-$, SCN^-.

Совсем недавно А. В. Аблову и Н. М. Самусь [30] как будто удалось найти объяснение, на первый взгляд, странному различию в величине *транс*-влияния роданогруппы в аммиакатах и диоксиминах кобальта. Дело в том, что роданогруппа в аммиакатах кобальта связана с металлом через азот, а в диоксиминах — через серу. Даже независимо от данного частного случая это очень интересно, так как, очевидно, величина *транс*-влияния сложных заместителей должна зависеть от способа их прикрепления к центральному атому.

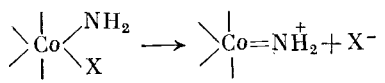
Переходя к кинетическим методам характеристики величины *транс*-влияния лигандов, координированных при атоме Co(III), прежде всего можно привести данные Басоло и Пирсона [31], которые

изучали кинетику гидратации (акватации) ионов *цис*- и *транс*-$[CoEn_2NO_2Cl]^+$.

Оказалось, что процесс гидратации протекает согласно уравнению

$$[CoEn_2NO_2Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [CoEn_2NO_2H_2O]^{2+} + Cl^-$$

и не сопровождается изменением геометрической конфигурации. При 25° С вычисленная по первому порядку константа скорости гидратации *цис*-изомера равна $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$, а для *транс*-изомера $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$. Энергии активации соответственно равны 22 и 20 *ккал*. Эти данные говорят за то, что *транс*-влияние нитрогруппы в соединениях кобальта больше *транс*-влияния этилендиамина. Однако применение той же методики к геометрическим изомерам ионов состава $[CoEn_2Cl_2]^+$ и $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (стр. 462) показало, что константы скорости внедрения воды в *цис*-изомерные ионы значительно больше, чем в случае *транс*-изомеров. Если же измерять константы скорости внедрения в изомерные ионы состава $[CoEn_2Cl_2]^+$ не воды, а гидроксила, то константа для *транс*-изомера больше, чем для *цис*-изомера. Соотношение скоростей акватации (внедрения воды) привело Басоло и Пирсона к выводу, что группы NO_2^- и SO_3^{2-}, координированные при Co(III), действительно лабилизуют группы, стоящие к ним в *транс*-положении, в то время как для координированных при Co(III) ионах F^-, Cl^- и Br^- *транс*-влияние вообще не характерно. В связи с этим они выдвинули представление о так называемой π-связи. π-Связь, по Басоло и Пирсону, это сдвиг электронов координированного лиганда в направлении центрального атома (отличие от далее рассматриваемой π-связи Чатта). Подобный сдвиг неподеленной пары электронов лиганда в направлении электронной системы центрального атома, по Басоло и Пирсону, способствует стабилизации переходного состояния с к. ч. 5 в соответствии со схемой:



Согласно американским авторам, тенденция к образованию такой π-связи особенно выражена у группы NH_2, за которой в этом отношении следуют группы OH^- и Cl^-. π-Связь облегчает отщепление группы, стоящей рядом с группой, образующей π-связь, а не группы, находящейся в *транс*-положении. В связи со сказанным Басоло и Пирсон считают, что *транс*-влияющими во внутренней сфере Co(III) будут только такие лиганды, которые неспособны к образованию указанного типа π-связи (например, NO_2^- и SO_3^{2-}).

Интересно, что из одних и тех же фактов, в частности из большей скорости внедрения воды в *цис*-дихлорокобальтиаки по сравнению с *транс*-изомерами, американские авторы делают вывод о практическом отсутствии *транс*-влияния координированного хлора,

а К. Б. Яцимирский — о большей величине *транс*-влияния этилендиамина по сравнению с хлором.

К. Б. Яцимирский [32] получил термохимические данные для ряда реакций замещения у производных Co(III) и сопоставил эти величины с препаративными и кинетическими данными. Он дает такие ряды по величине *транс*-влияния во внутренней сфере трехвалентного кобальта

Характер данных	Ряд *транс*-влияния
Препаративные	$NO_2^- > NH_3$
Термохимические	$NO_2^- > NH_3 > Cl^-$
Кинетические	$NO_2^- > En > NH_3 > NCS^- > Cl^-$

Ряды Яцимирского напоминают спектрохимический ряд Фаянса — Цухида.

Приведенные данные показывают на большую сложность вопроса о характеристике *транс*-влияния во внутренней сфере производных Co(III). Эта сложность еще подчеркивается обращением величин констант скорости при переходе от реакции внедрения во внутреннюю сферу воды к реакции внедрения гидроксила. Совершенно очевидно, что взаимное влияние групп в соединениях кобальта, а также других элементов должно быть предметом дальнейшего разностороннего изучения. То же самое относится и к гипотезе Басоло — Пирсона относительно упомянутого типа π-связи.

Теоретическая сущность установленной И. И. Черняевым столь важной закономерности в течение ряда лет оставалась невыясненной.

Попытки объяснения *транс*-влияния были выдвинуты независимо друг от друга А. А. Гринбергом [33], и Б. В. Некрасовым [34], исходя из поляризационных представлений.

А. А. Гринберг уже в 1932 г. подошел к истолкованию явления *транс*-влияния путем учета неодинаковой поляризуемости координированных групп, влекущей за собой смещение центра тяжести положительных и отрицательных зарядов в комплексном ионе.

Представим себе плоский квадрат $[PtCl_4]^{2-}$ с положительным ионом Pt^{2+} в центре и ионами хлора, центры которых находятся в углах квадрата. Допустим далее (что вполне вероятно), что заряды в этом ионе расположены совершенно симметрично. Тогда центры тяжести положительных и отрицательных зарядов будут совпадать в центре квадрата. Если заменить один из ионов хлора более сильно поляризуемым ионом, например ионом брома или иода, то большая поляризуемость вновь введенного иона скажется в смещении центра тяжести отрицательных зарядов в направлении заместителя, находящегося в *транс*-положении к вновь введенному, и тем самым создадутся условия, благоприятные для его лабилизации.

Б. В. Некрасов дал очень наглядную картину возникающей асимметрии расположения зарядов с помощью представления о диполе, индуцируемом в центральном ионе. В ионах типа $[PtCl_4]^{2-}$,

разумеется, нужно учитывать как кулоновское взаимодействие зарядов, так и поляризационные силы, возникающие вследствие взаимной поляризации ионов Pt^{2+} и координированных групп. Ион Pt^{2+} индуцирует диполь в каждом из координированных заместителей (в данном случае ионов хлора), а каждый из этих последних индуцирует диполь в центральном ионе. Поскольку ион $[PtCl_4]^{2-}$ построен совершенно симметрично, диполи, индуцированные в ионе Pt^{2+} ионами хлора, взаимно компенсируют друг друга. В результате в центральном ионе нет диполя (рис. 45, *а*).

Если же вместо иона хлора (или вообще X) ввести какой-нибудь более сильно поляризуемый радикал Y, то дипольный момент, индуцируемый в ионе Pt^{2+} этим вновь введенным заместителем, уже не будет компенсироваться дипольным моментом, вызываемым противолежащим заместителем, и, таким образом, в центральном ионе возникает диполь (рис. 45, *б*).

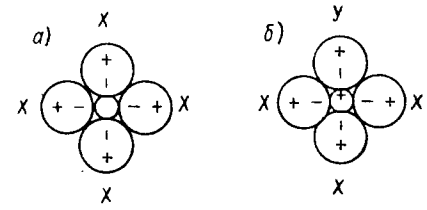


Рис. 45. Схема *транс*-влияния по Некрасову.

Если энергия взаимной поляризации центрального иона и вновь вступившего заместителя больше, чем соответствующая величина для центрального иона и исходного заместителя, то диполь будет направлен так, как показано на рис. 45, *б*. При обратном соотношении энергий поляризации направление диполя будет противоположным.

В первом случае будет иметь место ослабление связи заместителя, находящегося в *транс*-положении к вновь введенному, а во втором — укрепление связи.

Это схематическое представление качественно объясняет явление *транс*-влияния. Оставался невыясненным вопрос, будет ли эффект диполя, индуцированного в центральном ионе, достаточно значителен, чтобы объяснить наблюдаемые на опыте эффекты *транс*-влияния.

Ориентировочный подсчет ослабления силы притяжения между ионом Pt(II) и ионом хлора, которое происходит под влиянием второго иона хлора, находящегося в *транс*-положении к первому, показал, что этот эффект очень значителен (А. А. Гринберг, 1935 г.). Таким образом, приведенной схемой можно пользоваться для *качественного* объяснения *транс*-влияния, становящегося тем самым физически понятным.

Если же рассматривать *транс*-влияние как поляризационный эффект, то отсюда вытекает ряд следствий.

1. Явление *транс*-влияния должно наблюдаться в ощутимой мере лишь на соединениях, центральный ион которых обладает большой поляризуемостью.

2. *Транс*-активность заместителей должна определяться энергией взаимной поляризации заместителя и центрального иона. При данном центральном ионе *транс*-влияние заместителя определяется его поляризуемостью и отстоянием от центрального иона.

3. *Транс*-влияние должно сказываться не только на подвижности координированных групп, но и на всей совокупности их свойств, которые определяются поляризацией. Если вступившая в комплекс группа в результате сочетания с центральным ионом претерпела какое-либо изменение свойств по сравнению со свойствами, присущими ей в свободном (некоординированном) состоянии, то под влиянием контраполяризующего действия *транс*-радикала это изменение свойств должно быть уменьшено. Соответствующие примеры будут рассмотрены в главе IX.

4. В ряде случаев за мерило *транс*-активности можно принять величину поляризуемости атома, связанного с центральным ионом. Это применимо к ионам галогенов, к комплексным ионам, сочетающимся с центральным ионом при посредстве кислорода, а также к ряду молекул гидридов неметаллов, в частности к молекулам воды и аммиака. Так, ниже перечисленные анионы по величине производимого ими *транс*-влияния могут быть расположены в следующий ряд (в который включена также молекула воды):

$$ClO_4^- < NO_3^- < SO_4^{2-},\quad H_2O < OH^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

$$R_0 = 3{,}30 \quad R_0 = 3{,}67 \quad R_0^* = 3{,}70 \quad R = 3{,}71 \quad R = 5{,}1 \quad R = 9{,}0 \quad R = 12{,}67 \quad R = 19$$

Этот ряд примерно совпадает с экспериментально установленной последовательностью соответствующих групп по тенденции к комплексообразованию с ионами Pt(II) и Pd(II).

С рассматриваемой точки зрения можно также качественно понять значительное *транс*-влияние, оказываемое координированными заместителями, сочетающимися с центральным ионом при посредстве P(III) или S(II).

Поскольку ион S^{2-} обладает большой величиной поляризуемости ($R_{S^{2-}} > 16$), легко понять, что, например, тиомочевина, тиоэфиры, а также ионы SCN^- и $S_2O_3^{2-}$ обнаруживают высокую *транс*-активность.

То же самое относится и к производным, содержащим P(III). При этом можно полагать, что факторы, приближающие связанную серу координированного заместителя к состоянию свободного иона S^{2-} (или P^{3-}), должны усиливать производимое *транс*-влияние. Наоборот, уменьшение подвижности электронной оболочки серы (или соответственно фосфора) должно способствовать снижению *транс*-активности. Тот факт, что PH_3 или H_2S сами по себе мало склонны к комплексообразованию, может быть поставлен в связь

* R_0 — доля рефракции иона, приходящаяся на один атом кислорода.

с резким снижением поляризуемости гипотетических ионов P^{3} и S^{2-} присоединенными протонами. Рефракция NH_3 равна 5,61. Отсюда можно понять, что *транс*-влияние NH_3 больше *транс*-влияния воды и меньше *транс*-влияния ионов галогенов. NH_3 можно рассматривать как сочетание иона N^{3-} ($R = 22{,}0$) и трех протонов. При присоединении к аниону протоны стабилизируют электронную оболочку аниона и уменьшают присущую ему в свободном состоянии рефракцию (а следовательно, и поляризуемость). Учитывая то обстоятельство, что подобная стабилизация наиболее резко выражена под влиянием присоединения именно протонов, можно полагать, что производные аммиака, в которых протоны заменены алкильными радикалами, должны обладать несколько большей величиной *транс*-влияния, чем аммиак.

Однако надо иметь в виду, что отчетливый параллелизм между величинами поляризуемости (рефракции) и *транс*-влияния выражен отнюдь не всегда. Это становится очевидным при рассмотрении некоторых более сложно построенных координированных групп. Так, приведенная выше поляризационная схема не вполне объясняла своеобразное поведение классического носителя *транс*-влияния, а именно нитрогруппы. Точно так же обладающий очень большой тенденцией к комплексообразованию и большим *транс*-влиянием ион CN^- характеризуется величиной рефракции 8,655. Если судить только по этой величине, то ион CN^- должен был бы обладать меньшим *транс*-влиянием, чем Cl^-.

Далее, упомянутые выше обладающие значительным *транс*-влиянием координированные группы, связанные с центральным ионом при посредстве атома серы, также показывают бо́льшую активность, чем можно было бы ожидать, исходя из величины рефракции соответствующих групп, приходящейся на непосредственно связанный с центральным ионом атом серы.

Приводим данные для рефракции SCN^-, $S{=}C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ и $S_2O_3^{2-}$.

$R_{SCN^-} = 17{,}589$; $R_{Thio} = 22{,}129$; $R_{S_2O_3^{2-}} = 17{,}114$. Это величины *суммарной* рефракции. Если вычислить по правилу аддитивности значения для рефракции S(II), то они, разумеется, во всех случаях меньше значений суммарной рефракции. Для иона SCN^- одним из способов нахождения этого значения является вычитание рефракции иона CN^- из значения суммарной рефракции SCN^-. Таким путем получаем $R_S = 17{,}589 - 8{,}655 = 8{,}934$.

Для рефракции серы в тиомочевине при пользовании данными Эйзенлора получается $R_S = 10{,}667$. Если же считать рефракцию водорода равной нулю, то R_S в тиомочевине достигает значения 15,067. Наконец, для $S_2O_3^{2-}$ значение R_{SH} оказывается порядка 5—6.

Из этих величин особенно низка цифра для иона $S_2O_3^{2-}$. Очевидно, эти цифры отнюдь не безупречны, ибо полная приложимость в данном случае правила аддитивности безусловно сомнительна. Автору представляется вполне вероятным, что в самом процессе комплексообразования центральный ион, контраполяризуя серу в составе координируемого компонента, временно приближает ее к состоянию S^{2-}, тем самым увеличивая ее поляризуемость. Такой взгляд находит опору в том, что по способу А. А. Гринберга и Д. И. Рябчикова [35] есть возможность оценить величину *эффективной* рефракции серусодержащих групп и убедиться в том, что она близка к рефракции иона иода (стр. 283).

То обстоятельство, что величина рефракции свободной (некоординированной) группы отнюдь не всегда является мерилом величины *транс*-влияния, ясно вытекает и из очень интересных данных А. Д. Гельман [36]. Она обнаружила на опыте очень большую величину *транс*-влияния у «ненасыщенных» молекул типа этилена, пропилена, окиси углерода, окиси азота и некоторых других. Между тем, если судить только по величине рефракции (поляризуемости), то этилен должен был бы лишь немного превосходить по величине оказываемого *транс*-влияния ион брома. Разумеется, более строгое сравнение и уточнение наблюдаемых соотношений могло бы иметь место, если бы нам были известны величины расстояний между центральным ионом и координированными частицами, ибо энергия взаимной поляризации двух частиц зависит не только от их поляризационных свойств, но и от расстояния между ними. По мере уменьшения расстояния все большую роль начинают играть обменные силы, чрезвычайно сильно зависящие от расстояния.

Это последнее обстоятельство в дальнейшем, быть может, позволит глубже понять те отдельные, относительно редкие, случаи, когда не наблюдается обычного соответствия между прочностью связи заместителя во внутренней сфере и его *транс*-активностью. Трудности, связанные с применением поляризационной схемы для объяснения высокого *транс*-влияния ионов CN^-, NO_2^- и «ненасыщенных молекул», побудили к поискам других объяснений *транс*-влияния. И. И. Черняев и А. Д. Гельман [37] высказали предположение, что производимое группой *транс*-влияние должно быть тем больше, чем ковалентнее ее связь с центральным атомом.

А. А. Гринберг [38], сопоставляя отдельные группы, характеризующиеся большой *транс*-активностью, обнаружил, что общим признаком их является наличие восстановительных свойств. И нитрогруппа, и ион циана, сернистые соединения типа тиомочевины, тиосульфата и иона SCN^-, а также молекулы этилена, пропилена, окиси углерода и окиси азота являются типичными восстановителями. Все эти молекулы или группы атомов содержат неиспользованные «резервные» электроны, которые могут смещаться в направлении электронной системы металла и тем самым (грубо говоря) обусловливать смещение центра тяжести отрицательных зарядов (или увеличение плотности электронного облака) в направлении группы, стоящей в *транс*-положении к координированному восстановителю. С этой точки зрения *транс*-активность заместителя должна быть тем больше, чем (при прочих равных условиях) сильнее выражены восстановительные свойства. Имеющийся экспериментальный материал находится в хорошем качественном согласии с высказанным представлением. Из-за недостатка данных по количественной характеристике восстановительных свойств многообразных лигандов и по значениям коэффициентов *транс*-влияния количественная проверка пока проведена быть не может.

Соображения, изложенные в главе VII, показывают, что все три приведенные объяснения *транс*-влияния по существу сводятся к одному и тому же. Действительно, мы уже знаем, что чем больше степень окислительно-восстановительного взаимодействия центрального иона с лигандом, тем больше доля ковалентной связи.

Что касается поляризационного объяснения, то оно является частным случаем объяснения, основанного на учете восстановительных свойств в тех случаях, когда расположение в ряд по величинам поляризуемости и по восстановительным свойствам совпадают (пример — ионы галогенов).

Истолкование *транс*-влияния на основе степени ковалентности или степени окислительно-восстановительного взаимодействия не подменяет ранее предложенной концепции Б. В. Некрасова и А. А. Гринберга, но является более широким, так как представление о степени ковалентности связи применимо и к тем случаям, где истинная величина поляризуемости (соответственно эффективной рефракции) пока неизвестна. Следует заметить, что, согласно Б. В. Некрасову и К. Фаянсу, пределом поляризационного взаимодействия является образование ковалентной связи.

Известно, что при образовании ионов типа $[PtCl_4]^{2-}$ или $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ возникают гибридные равноценные связи типа dsp^2. Эти связи равноценны, если группы одинаковы. Если группы неодинаковы, то связи перестают быть равноценными и более ковалентно-связанные группы удерживаются прочнее, чем менее ковалентно-связанные. Однако из этого представления не вытекает непосредственно векториальность *транс*-эффекта, вытекающая из поляризационной схемы при всем ее несовершенстве в смысле количественной трактовки.

Я. К. Сыркин [39] сделал попытку объяснить *транс*-влияние на основе допущения в комплексных соединениях платины (II) *ds*-гибридизации, поскольку в атоме платины имеются два электрона (*s* и *d*), могущие принять участие в ковалентных связях. При этом возникают две ковалентные связи с наибольшим перекрыванием электронных облаков под углом в 90°. Согласно Сыркину, способность платины дать две ковалентные связи под углом в 90° и позволяет понять меха-

низм реакций замещения. Смысл концепции Сыркина уясняется при рассмотрении следующего примера.

Допустим, что в соединении PtX_3Y связь Pt—Y более ковалентна, чем Pt—X. Тогда благодаря принимаемой *ds*-гибридизации более ковалентная связь Pt—Y вовлекает в ковалентную связь атомы X, расположенные в *цис*-положении к Y, т. е. под углом в 90°. При этом наименее ковалентно (и наименее прочно) оказывается связан атом (группа) X, находящийся в *транс*-положении к Y.

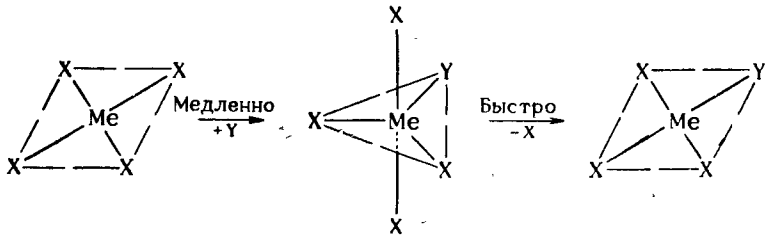


Рис. 46. Бимолекулярная (S_N2) реакция замещения для комплексов с ковфигурацией плоского квадрата.

На основе идеи Сыркина действительно можно истолковать в согласии с фактами много реакций, характерных для соединений двухвалентной платины и, в частности, закономерности Пейроне и Иергенсена.

Однако следует заметить, что объяснение Сыркина по существу является отрицанием *транс*-влияния как такового. По Сыркину, *транс*-влияние есть кажущийся эффект, обусловленный «*цис*-закреплением» групп, расположенных рядом с наиболее ковалентно-связанным заместителем.

Все же такое представление трудно согласовать с некоторыми фактами, например с большей скоростью замещения иона хлора $\overset{\times}{Cl}$ в соли $K\left[\begin{matrix}NH_3 & Br\\ \times & Pt\\ Cl & Cl\end{matrix}\right]$ по сравнению с $K\left[\begin{matrix}NH_3 & Cl\\ & Pt\\ Cl & Cl\end{matrix}\right]$.

Кроме того, слабой стороной теории Сыркина (как, впрочем, и последующих теорий) является то, что она не была приложена к объяснению явления *транс*-влияния в октаэдрически построенных комплексах и прежде всего в соединениях четырехвалентной платины.

В последние годы были сделаны новые попытки [40] объяснения *транс*-влияния. Авторами этих попыток являются английские химики Кардуэлл, Чатт и Оргел. В соответствующих работах выдвигается представление о том, что суть эффекта может заключаться не в ослаблении связи группы, расположенной против *транс*-активного заместителя, а в уменьшении энергии активации при образовании промежуточного комплекса с к. ч. 5. Схема бимолекулярной реакции замещения координированной группы X в плоском ионе MeX_4 на группу Y представлена на рис. 46. При приближении вступающей группы Y одна из групп X смещается под первоначальную плоскость квадрата. Сместившаяся группа X, вторая группа X, находящаяся к ней в *транс*-положении и вступающая группа Y в совокупности образуют центральную плоскость тригональной бипирамиды. Затем следует быстрая потеря одной из двух групп X в тригональной плоскости и регенерация исходной плоскостной фигуры.

Кардуэлл делал допущение, что наиболее легко образуется тригональная бипирамида, в которой в тригональной плоскости располагаются группы, отталкивающие электроны. Это допущение и вытекающие из него выводы были подвергнуты критике Чаттом.

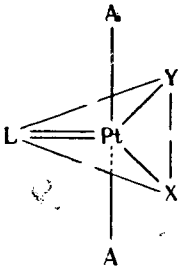


Рис. 47. Переходное состояние, допускаемое для реакции *транс*-$PtA_2LX \xrightarrow[-X]{+Y}$ *транс*-PtA_2LY.

Что касается самого Чатта, то он, развивая идеи Гельман, принял, что *транс*-влияющие группы воспринимают на свои вакантные орбиты пару валентных электронов Pt(II) с образованием своеобразной «дативной» π-связи. У таких ненасыщенных групп, как C_2H_4, CO, NO, пара валентных *d*-электронов платины взаимодействует с π-орбитами, а у таких групп, как R_2S и R_3P, с незаполненными *d*-орбитами. Тем самым происходит как бы образование своеобразной двойной связи, так как *транс*-влияющие группы, координируясь около центрального атома, с одной стороны, занимают своей электронной парой соответствующую ячейку центрального атома (σ-связь), а с другой, — кроме того, образуют дативную π-связь. Схема переходного состояния с образованием только что упомянутой связи показана на рис. 47.

Примерно такая же схема картины *транс*-эффекта в комплексах Pt(II) была независимо предложена Оргелом. Схема дативной π-связи, по Чатту, нашла широкий отклик, особенно в зарубежной химической литературе. Образование промежуточных комплексов с к. ч. больше четырех в ряде случаев наверняка возможно. Это, в частности, доказано для производных Ni(II) и Pd(II).

Данные автора и Борзаковой [41] по кинетике изотопного обмена в системе $K_2[Pt(SCN)_4] + \overset{\times}{K}SCN$ также говорят за возможность подобных промежуточных комплексов.

Слабой стороной новых объяснений *транс*-эффекта является то, что они относятся только к соединениям с к. ч. 4, а также то, что они касаются только кинетической стороны *транс*-эффекта, оставляя

необъясненными явления, входящие в его термодинамический аспект. В схему Чатта не укладываются такие координированные группы, как NH_3, OH^- или H_2O, поскольку у них нет ни π-орбит, ни *d*-орбит. Чатт считает, что малое *транс*-влияние таких групп может быть объяснено с позиций электростатики. Басоло и Пирсон также указывали на то, что *транс*-влияние лигандов, способных к образованию π-связей, может быть объяснено по Чатту. *Транс*-влияние других лигандов, согласно этим авторам, следует рассматривать с позиций поляризационных представлений.

Резюмируя материал, приведенный в этой главе, с учетом данных, рассматриваемых в главах IX и X, можно сказать, что наши сведения о взаимном влиянии групп в координационных сферах комплексных соединений заметно обогатились как за счет количественной характеристики *транс*-влияния, полученной разными методами, так и за счет обнаружения и характеристики *цис*-влияния. При этом важно, что уже имеется ряд данных, характеризующих *транс*- (а также *цис*-) влияние как кинетический, а также как термодинамический эффект.

Однако количественной теории взаимного влияния групп и прежде всего *транс*-влияния пока еще нет. Имеющиеся попытки объяснения *транс*-влияния обладают своими достоинствами и своими недостатками, но ни одна из них не охватывает всего имеющегося материала в целом.

Заслуживает внимания попытка И. Б. Берсукера [42] установить соответствие между теорией Чатта — Оргела, основанной на допущении π-связей, образованных за счет перемещения пары *d*-электронов центрального атома к *транс*-влияющему лиганду, и представлениями автора этой книги, подчеркивающими роль восстановительных свойств лиганда.

Согласно Берсукеру, упомянутые представления не только не противоречат друг другу, но, наоборот, приобретение лигандом пары электронов центрального атома с образованием π-связи усиливает его донорные (а тем самым и восстановительные) свойства *.

Надо надеяться, что все аспекты явления взаимного влияния групп во внутренней сфере найдут удовлетворительное описание с позиций будущей общей волново-механической теории химической связи в комплексных соединениях, одним из частных случаев которой должна быть электростатическая теория.

* Кстати, приведенная на стр. 217 реакция, свидетельствующая о большой величине *транс*-влияния координированного атома H, легче объясняется с точки зрения автора, нежели с точки зрения дативной π-связи.

Глава IX

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ

1. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Вопрос о связи между основными свойствами комплексного основания и основными свойствами координированных молекул был впервые затронут в классических исследованиях акад. Н. С. Курнакова [1].

Систематическое изучение кислотных и основных свойств комплексных соединений началось с работы Пфейффера [2] над тетраквадипиридинхромихлоридом $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$. Было установлено, что это соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет, переходит при действии аммиака или пиридина в водном растворе в труднорастворимую соль состава $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$, слабо окрашенную в серо-зеленый цвет. Уравнение соответствующего превращения следующее:

$$[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 + 2NH_3 \longrightarrow [CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl + 2NH_4Cl$$

При этой реакции происходит как бы отщепление от комплекса двух молекул хлористого водорода, причем ионы водорода отщепляются от содержащихся во внутренней сфере молекул воды, а ионы хлора берутся из внешней сферы. Реакция отщепления элементов HCl от комплекса оказалась обратимой. Действительно, если подействовать на дигидроксо-соединение $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$ соляной кислотой, то произойдет количественное образование исходного $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl$ в соответствии с уравнением

$$[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl + 2HCl \longrightarrow [CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$$

Аналогичные превращения были обнаружены и у ряда других солей, содержащих ион $[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+}$, в частности у бромида, сульфата и т. д. При действии щелочей на соответствующие соли удалось выделить, кроме дигидроксосолей, промежуточно образующиеся моногидроксосоли типа $[CrPy_2(H_2O)_3OH]X_2$, а также тригидроксо-соединение $[CrPy_2(H_2O)(OH)_3]$.

Гидроксосоли принимают участие в многочисленных реакциях двойного обмена, причем комплексные радикалы остаются неизменными. При растворении в воде гидроксосоли сообщают раствору

щелочную реакцию за счет взаимодействия с водой согласно уравнениям

$$[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]X + H_2O \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)_3OH]\begin{matrix}X\\OH\end{matrix}$$

и

$$[CrPy_2(H_2O)_3OH]\begin{matrix}X\\OH\end{matrix} + H_2O \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)_4]\begin{matrix}X\\(OH)_2\end{matrix}$$

Наоборот, соответствующие аквосоли при растворении в воде сообщают раствору кислую реакцию за счет диссоциации согласно уравнениям:

$$[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+} \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)_3OH]^{2+} + H^+$$

$$[CrPy_2(H_2O)_3OH]^{2+} \rightleftarrows H^+ + [CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]^+$$

и т. д.

Вернер [3] сразу оценил значение открытой Пфейффером реакции обратимого превращения аквокомплексов в гидроксо-соединения и положил ее в основу предложенной им теории кислот и оснований. Вскоре выяснилось, что обнаруженные на примере соединений трехвалентного хрома превращения указанного типа характерны также для акво- и гидроксо-соединений ряда других элементов. В частности, удалось показать, что совершенно аналогично ведут себя соли диаквотетраммин- и диакводиэтилендиаминхроми-ряда, а также многочисленные акво- и гидроксо-производные кобальта, платины и рутения. Очень важным для уяснения равновесного характера аквогидроксо-превращений было установление факта, что из водных растворов тетраквохромисолей удается при действии некоторых солей (например KSCN) непосредственно осадить гидроксосоли (без всякого воздействия щелочных агентов). Этим было дано убедительное доказательство, что в растворах аквосолей действительно имеет место равновесие типа:

$$[Me \ldots OH_2] \rightleftarrows [Me - OH] + H^+$$

Основываясь на явлениях «безотрывного» взаимного превращения акво- и гидроксосолей, Вернер высказал теорию, согласно которой носителями кислотных и основных свойств могут быть не только соединения, способные в водном растворе диссоциировать с отщеплением H^+- или OH^--ионов, как это принимала теория электролитической диссоциации, но и соединения, способные к присоединению этих ионов.

Соединение $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]Cl$, с точки зрения теории электролитической диссоциации, могло бы обладать основными свойствами лишь за счет отщепления ионов гидроксила. Однако последние здесь прочно связаны во внутренней сфере комплекса. Прямой опыт показывает, что эти внутрисферные OH^--ионы способны, присоединяя

ионы водорода, обратимо превращаться во внутрисферные же молекулы воды. Основные свойства этого и ему подобных соединений обусловлены не отщеплением ионов гидроксила, а присоединением ионов водорода. Так, Вернер уже в 1907 г. пришел к представлению о функции оснований, которое в настоящее время является общепринятым после работ Лоури, Бренстеда и ряда других исследователей. Сейчас основание определяется как соединение, способное к присоединению протонов, в то время как кислотой называют соединение, способное к отщеплению протонов.

Вернер чрезвычайно обобщил это представление, распространив его не только на гидроксо-соединения, но также и на гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов. Он считал, что щелочная реакция даже таких соединений как NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, обусловлена не диссоциацией их с отщеплением иона гидроксила, а присоединением иона водорода к недиссоциированным молекулам NaOH, KOH и других согласно схеме

$$[MeOH] + HOH \rightleftarrows [MeOH_2]OH \rightleftarrows [MeOH_2]^+ + OH^-$$

Согласно такому представлению, в растворах оснований свободные ионы гидроксила берутся не из молекул гидроокиси, а из воды. Это обобщение встретило возражения физико-химиков и несколько задержало общее признание в основном правильной идеи, смысл которой сводится к тому, что не только свободный, но и координированный ион гидроксила (гидроксо-группа) обладают свойствами оснований за счет способности к присоединению протонов.

В то же время было введено понятие об ангидро-основаниях, т. е. соединениях, которые, присоединяя воду, превращаются в истинные основания (акво-основания).

С этой точки зрения, ангидро-основаниями являются такие соединения, как NH_3, $[Co(NH_3)_5OH]X_2$, $[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]X$, KOH, $Mg(OH)_2$.

Соответствующими акво-основаниями являются:

$$NH_4OH,\ [Co(NH_3)_5H_2O]\begin{matrix}X_2\\OH\end{matrix},\ [CrPy_2(H_2O)_4]\begin{matrix}X\\(OH)_2\end{matrix},\ [K(OH_2)]OH,$$

$$[Mg(OH_2)_2](OH)_2.$$

Подобные же воззрения были распространены и на кислоты. Понимая под кислотой соединение, способное к отщеплению ионов водорода, Вернер считал возможным различать ангидро- и аквокислоты. Под ангидрокислотами он разумел соединения, которые, присоединяя воду, образуют гидраты, отщепляющие в растворе ионы водорода. Эти гидраты и представляют собой аквокислоты.

В соответствии с таким взглядом галогеноводороды HX считались ангидрокислотами. Их превращение в аквокислоты Вернер изображал уравнениями типа

$$ClH + H_2O \longrightarrow [ClH_2O]H$$

Он полагал, таким образом, что кислая функция бескислородных кислот обусловлена не диссоциацией по типу $HX \rightleftarrows H^+ + X^-$, а присоединением ионов гидроксила воды к недиссоциированным молекулам HX. Кислая реакция растворов бескислородных кислот обусловлена с этой точки зрения не ионами водорода соединения HX, а ионами водорода воды, освобождающимися в результате присоединения к молекулам HX ионов гидроксила.

Понятия ангидро-оснований и ангидрокислот представляют собой расширение старого понятия об основных окислах и кислотных ангидридах. Если раньше кислоты и основания рассматривались в логической связи с окислами, то после упомянутых работ стали понятными кислотообразующие свойства таких соединений, как галогениды тяжелых металлов, цианиды тяжелых металлов и т. п. То обстоятельство, что подобные соединения могут играть роль кислотных ангидридов, объясняется присущей им способностью при координационном насыщении связывать ионы гидроксила. Так, ангидрокислотные свойства $PtCl_4$ или $AuCl_3$ находят отражение в процессах, изображаемых уравнениями:

$$\underset{\text{ангидрокислота}}{PtCl_4} + 2H \cdot OH \longrightarrow \underset{\text{аквокислота}}{[PtCl_4(OH)_2]H_2},$$

$$\underset{\text{ангидрокислота}}{AuCl_3} + H \cdot OH \longrightarrow \underset{\text{аквокислота}}{[AuCl_3OH]H}$$

Эти взгляды имели большое значение для последующего развития теории кислот, оснований и гидролиза. Самым существенным в них является базирующееся на акво-гидроксо-превращениях представление о том, что основными свойствами должны обладать соединения, способные к присоединению ионов водорода, а кислотными — способные к присоединению ионов гидроксила. Это было большим шагом вперед по сравнению с представлениями теории электролитической диссоциации. Однако указанные причины появления кислотных и основных свойств не являются единственно возможными.

Констатируя кислотные свойства комплексов, содержащих координированные молекулы воды, и используя этот факт для расширения господствовавших в то время взглядов на природу кислот и оснований, Вернер и Пфейффер не высказали никаких представлений о механизме такого рода превращений. В. Коссель [4] в своей работе 1916 г., положившей прочное начало современному физическому подходу к химическим реакциям, осветил и этот вопрос. Он высказал мысль, что отщепление иона водорода от координативно связанной воды является следствием электростатического отталкивания иона водорода одноименно заряженным центральным ионом комплекса. Он же указал, что с ростом заряда центрального иона следует ожидать повышения кислотных свойств координативно связанной воды

(закон Кулона). Эти соображения были затем в ряде работ развиты Н. Бьеррумом [5] и особенно Бренстедом [6], которые опытным путем измеряли концентрацию ионов водорода в растворах аквосолей различных металлов. Они показали, что наряду с зарядом центрального иона определяющим фактором степени кислотности аквосолей является также и заряд акво-катиона.

Причиной кислой реакции водного раствора аквосоли $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ является процесс, обусловленный электростатическим отталкиванием между центральным ионом Co^{3+} и протонами воды, идущий согласно уравнению:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + H^+$$

Аквосоль состава $[Pt(NH_3)_5H_2O]Cl_4$ должна обладать более резко выраженными кислотными свойствами, с одной стороны, за счет более высокого значения заряда центрального иона, а с другой, еще и потому, что протону труднее обратно присоединиться к трехвалентному положительному иону $[Pt(NH_3)_5OH]^{3+}$, чем к двухвалентному положительному иону $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$.

Работы Н. Бьеррума и Бренстеда в сильной мере способствовали развитию электростатической теории кислот и оснований, однако представления этой теории были основаны на экспериментальном материале, полученном при изучении только аквосолей.

Исследования, проведенные в Институте по изучению платины Академии наук СССР, показали, что электростатическая теория кислот и оснований в такой же мере применима к комплексам, во внутренней сфере которых содержится не вода, а другие протонсодержащие молекулы (аммиак, метиламин, этиламин, диметилглиоксим, гидроксиламин и т. п.). Подобные протонсодержащие молекулы будем в дальнейшем обозначать символом RH.

Л. А. Чугаев [7] еще в 1915 г. показал, что при осторожном действии щелочи на им же открытые соединения ацидопентамминплатеряда $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ или $[Pt(NH_3)_5Br]Br_3$ получаются очень интересные соединения состава $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ или $[Pt(NH_3)_4NH_2Br]Br_2$, которые содержат при ионе четырехвалентной платины группу NH_2. Процесс идет согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 + NaOH \longrightarrow [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2 + NaCl + H_2O$$

Под действием щелочи происходит, следовательно, нарушение молекулярной целости одной из координированных молекул аммиака, образуется амидогруппа, и заряд исходного комплексного иона понижается на единицу. Соединения $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4NH_2Br]Br_2$ представляют собой кристаллические порошки желтого цвета. При растворении в воде они дают щелочную реакцию и при действии кислот переходят в соединения пентамминового ряда. Щелочная реакция водных растворов хлороамидотетрам-

минплатехлорида и его бромидного аналога объясняется наличием равновесия типа:

$$[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2 + H_2O \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5Cl]\begin{matrix}Cl_2\\OH\end{matrix}$$

А. А. Гринберг [8] исследовал спектрографически как реакцию Л. А. Чугаева, так и действие щелочи на некоторые другие аммиакаты Pt(IV). При этом выяснилось, что вышеупомянутое превращение пентаммина в амидотетраммин сопровождается резким обратимым изменением ультрафиолетового спектра поглощения, так что $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ можно рассматривать как «модель» неорганических индикаторов. Совершенно такое же отношение к щелочи характерно для гексаммина $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Соответствующее превращение выражается уравнением:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 + NaOH \longrightarrow [Pt(NH_3)_5NH_2]Cl_3 + NaCl + H_2O$$

Реакции этого типа, состоящие в отщеплении элементов HX от аммиакатов Pt(IV), получили название амидо-реакций. А. А. Гринберг указал на полнейшую аналогию *амидо-* и *гидроксо*-реакций. Как реакция отщепления элементов HX под действием щелочи, так и обратная реакция действия кислот на амидо- и гидроксо-соединения протекают совершенно однотипно:

$$\left.\begin{aligned}\left[\begin{matrix}Co\\OH_2\end{matrix}(NH_3)_5\right]X_3 + MeOH &\longrightarrow \left[\begin{matrix}Co\\OH\end{matrix}(NH_3)_5\right]X_2 + MeX + H_2O\\ \left[\begin{matrix}Pt\\Cl\end{matrix}(NH_3)_5\right]X_3 + MeOH &\longrightarrow [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]X_2 + MeX + H_2O\end{aligned}\right\}\ I$$

$$\left.\begin{aligned}[Co(NH_3)_5OH]X_2 + HX &\longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]X_3\\ [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]X_2 + HX &\longrightarrow [Pt(NH_3)_5Cl]X_3\end{aligned}\right\}\ II$$

В обоих случаях происходит нарушение молекулярной целости заместителя, причем координативно связанные молекулы H_2O и NH_3 переходят соответственно в группы OH и NH_2. И. И. Черняев [9] при своих исследованиях соединений четырехвалентной платины синтезировал значительное количество амидотриаминов и амидодиаминов. Точно так же было показано, что соответствующее превращение наблюдается и на координативно связанных молекулах метиламина и этиламина, которые при этом переходят в метилимид CH_3NH и этилимид C_2H_5NH, аналогичные стоящей при ионе Pt(IV) группе NH_2.

Все эти соединения совершенно аналогичны вышеупомянутому хлороамидотетрамминплатехлориду (короче амидохлоротетраммину) Л. А. Чугаева. Поскольку во внутренней сфере комплекса содержится хлор или бром, все эти продукты окрашены в различные оттенки желтого цвета.

Амидореакция спектрально характеризуется изменением близкого ультрафиолетового спектра, наличие же внутрисферных галогенов сдвигает окраску в область видимого спектра.

Выше уже было указано, что подобная амидореакция протекает в случае координативно связанного диметилглиоксима и гидроксиламина. Отщепление протона от этих лигандов наблюдается уже при координации около иона Pt^{2+}. Во внутренней сфере Pt(II) аналогичное явление наблюдается также применительно к иону $HC_2O_4^-$, кислотная диссоциация которого увеличивается за счет комплексообразования с ионом Pt^{2+}.

В дальнейшем число известных протонсодержащих молекул, способных в результате координации к проявлению амидо- или, вернее, имидореакции, заметно возросло *. В частности, удалось констатировать кислотные свойства координированных при Pt(IV) молекул этилендиамина (А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель [11]), пропилендиамина (А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель и Л. В. Врублевская [12]), этаноламина (Х. И. Гильденгершель [13]), а также гликоколя (А. А. Гринберг и Юань Кан [14]). В 1951 г. Блок и Бейлар [15] описали кислотную диссоциацию молекул этилендиамина и пропилендиамина, координированных при Au(III) в составе соединений $[AuEn_2]X_3$ и $[AuPn_2]X_3$, в 1953 г. Дуайер и Хогарт [16] — соответствующую диссоциацию этилендиамина, координированного при атоме Os(IV).

В случае координированного этилендиамина соответствующие процессы выражаются уравнениями типа:

$$[PtEn_3]^{4+} \rightleftarrows [PtEn_2(En{-}H)]^{3+} + H^+$$

и далее

$$[PtEn_2(En{-}H)]^{3+} \rightleftarrows [PtEn(En{-}H)_2]^{2+} + H^+$$

$$[PtEn(En{-}H)_2]^{2+} \rightleftarrows [Pt(En{-}H)_3]^{+} + H^+$$

Для координированного при Pt^{4+} остатка гликоколя $NH_2CH_2COO^-$ первая ступень кислотной диссоциации выражается уравнением:

$$[Pt(NH_2CH_2COO)_3]^+ \rightleftarrows [Pt(NH_2CH_2COO)_2(NHCH_2COO)]^0 + H^+$$

Амидореакции были подробно изучены А. А. Гринбергом и Г. П. Фаерманом [17]. В этом исследовании оказалось возможным дать физико-химическую характеристику как амидов, так и аммиакатов четырехвалентной платины. Было показано, что амидосоли Pt(IV) представляют собой основания, по силе близкие аммиаку, многопревосходящие по силе пиридин, не говоря уже об анилине. Амидодиамины являются более сильными основаниями, чем амидотриамины, а эти последние более сильными, чем амидотетрамины.

* В 1937 г. Гаррик, а также Андерсон, Спур и Бриско, изучая обмен между комплексными аммиакатами и тяжелой водой, независимым путем повторно обнаружили кислотные свойства аммиакатов [10].

Аммиакаты $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, напротив, представляют собой слабые кислоты, по силе близкие к борной кислоте. По кислотным свойствам аммиакаты $PtCl_4 \cdot nNH_3$ располагаются в следующий ряд:

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 > [Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 > \underset{транс}{[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2} > [Pt(NH_3)_2Cl_4]$$

Усиление кислотных свойств комплекса по мере накопления в его молекуле аммиака на первый взгляд может показаться парадоксальным. Однако это становится понятным при более внимательном подходе к явлению.

В водном растворе аммиак является основанием потому, что его молекулы связываются с H-ионами, причем освобождается эквивалентное количество ионов гидроксила. В комплексах аммиак вместо H-иона присоединен к иону металла, и потому теряет свои основные свойства. Наоборот, здесь на передний план выступает его природа, как водородистого соединения, способного проявлять кислотные свойства *. Кислотные свойства аммиакатов Pt(IV) обусловлены диссоциацией типа:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H^+$$

А. А. Гринберг и Г. П. Фаерман охарактеризовали основные свойства амидосолей и кислотные свойства аммиакатов четырехвалентной платины с помощью колориметрического измерения pH. Для аммиакатов состава $PtCl_4 \cdot nNH_3$ были при этом определены следующие значения констант кислотной диссоциации:

	$K = \frac{[H^+]^2}{C}$
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ . . .	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
транс-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ . . .	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$
$[Pt(NH_3)_2Cl_4$	—**

Был обнаружен эффект усиления кислотной диссоциации с повышением температуры. В этой работе также показано, что соединения, содержащие во внутренней сфере молекулы типа RH, принципиально являются кислотами; соединения же, содержащие группы типа R, (где R может быть OH, NH_2, CH_3NH, C_2H_5NH и т. д.), являются основаниями, а соединения, одновременно содержащие RH и R, — амфолитами. Примерами подобных амфолитов могут служить соединения $[Pt(NH_3)_5OH]Cl_3$ или $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$. Кислот-

* В 1962 г. А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин [18] показали, что ионы водорода аммиакатов Pt (IV) способны замещаться на ионы Ag^+ с образованием ионов типа $[Pt(NH_3)_5NH_2Ag]^{4+}$

** Это соединение в водном растворе дает нейтральную реакцию.

ные свойства первого из этих соединений обусловлены диссоциацией согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_5OH]^{3+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4NH_2OH]^{2+} + H^+$$

а основные — реакцией типа:

$$[Pt(NH_3)_5OH]^{3+} + H^+ \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+}$$

В позднейшей работе автора и Х. И. Гильденгершеля [19] кислотные свойства аммиакатов и аминатов платины были изучены с применением стеклянного электрода. При этом, с одной стороны, удалось уточнить значения констант, ранее полученные колориметрическим путем, а, с другой, — была обнаружена и охарактеризована многоосновность соответствующих кислот. Приводим значения последовательных констант диссоциации для нескольких соединений (табл. 31).

Таблица 31

Константы ступенчатой диссоциации некоторых аммиакатов и аминатов

Формула	K_1	K_2	K_3
$[PtEn_3]Cl_4$	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$
$[PtEn(NH_3)_4]Cl_4$	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	$9{,}2 \cdot 10^{-11}$	
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$8{,}3 \cdot 10^{-11}$	
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$7{,}9 \cdot 10^{-9}$	$4{,}6 \cdot 10^{-11}$	
$[Pt(NH_3)_5Br](NO_3)_3$	$5{,}6 \cdot 10^{-9}$	$3{,}8 \cdot 10^{-11}$	
$[Pt(NH_3)_5OH]Cl_3$	$2{,}9 \cdot 10^{-10}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	
$[PtEn_2Cl_2]Cl_2$	$4 \cdot 10^{-11}$		
$[PtPn_3]Cl_4$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
Цис-$[PtPn_2Cl_2]Cl_2$	$6{,}1 \cdot 10^{-9}$	$4{,}4 \cdot 10^{-11}$	
Транс-$[PtPn_2Cl_2]Cl_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$		
Цис-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	$4{,}9 \cdot 10^{-11}$	
Транс-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$6 \cdot 10^{-12}$		
$[AuEn_2]^{3+}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$		
$[AuPn_2]^{3+}$	$2{,}6 \cdot 10^{-7}$		
$[OsEn_3]^{4+}$	Сильная кислота	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	
$[Co(NH_3)_6Cl_3$	$<10^{-12}$		
$[CoEn_3]Cl_3$	$<10^{-12}$		
$[IrEn_3]I_3$	$<10^{-12}$		
$[RhEn_3]I_3$	$<10^{-12}$		

В этой работе удалось также количественно охарактеризовать амфотерные свойства иона $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]^{2+}$ и вычислить для этого случая pH изоэлектрической точки (pH = 9,08).

Как видно из сказанного выше, кислотные свойства аммиака и органических аминов были первоначально обнаружены на производных Pt(IV). Далее, подобные явления были констатированы на производных Au(III) и Os(IV). Представляло интерес выяснить, как себя ведут в этом отношении производные других металлов. Сделанный еще в работе А. А. Гринберга и Г. П. Фаермана вывод относительно того, что соединения, содержащие во внутренней сфере протонсодержащие молекулы типа RH, *принципиально* являются кислотами, несомненно правилен, поскольку степень диссоциации группы RH, согласно уравнению $RH \rightleftarrows R^- + H^+$, во внутренней сфере должна быть больше, чем для такой же группы в некоординированном состоянии.

Однако, если молекула RH в свободном состоянии ведет себя как *основание* (например, NH_3, CH_3NH_2, $C_2H_4(NH_2)_2$ и т. п.), то соответствующий комплекс в водном растворе *действительно* будет вести себя, как кислота, в том случае, если кислотно-основное равновесие типа Me . . . $RH \rightleftarrows$ Me—R + H^+ будет выражено сильнее, чем сольватационное равновесие типа Me . . . $RH + H_2O \rightleftarrows$ Me . . . OH_2 + + RH (стр. 422), или если кислотные свойства Me . . . OH_2 будут с избытком компенсировать основные свойства RH. Иными словами, *реальная* кислотность водного раствора будет наблюдаться не для *любого* иона типа Me . . . RH.

Так, при рассмотрении ступенчатых констант нестойкости комплексных аммиакатов Ni(II), Cu(II) или Co(II) видно, что для этих солей сольватационное равновесие с отщеплением свободного основания будет выражено гораздо сильнее, чем усиление степени кислотной диссоциации аммиака или аминов в поле двухвалентных ионов. В результате водные растворы этих соединений характеризуются наличием щелочной реакции.

Зная величины ступенчатых констант нестойкости [в частности, константы, отвечающей отщеплению одной молекулы аммиака (или амина) от соответствующего комплексного иона], концентрацию комплекса, константу некоординированного RH, как основания, и константу Me . . . OH_2 как кислоты, можно подсчитать значение pH раствора.

Преобладание сольватационного равновесия над кислотно-основным характерно для комплексов, отличающихся достаточной лабильностью и не очень большой устойчивостью. Очень большую роль играет фактор лабильности или инертности комплекса в отношении реакций замещения внутрисферных групп.

Именно инертностью в этом отношении объясняется практически нейтральная реакция иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. С учетом далее приводимых данных относительно ступенчатых констант нестойкости этого иона можно было бы думать, что наблюдаемая в растворах $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ нейтральная реакция обусловлена практической компенсацией основных свойств отщепляемого аммиака и кислотных свойств параллельно

образующегося акво-иона $[Pt(NH_3)_3H_2O]^{2+}$. Однако если бы это было так, то взаимодействие растворенного $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с концентрированной HCl уже на холоду должно было бы привести к смещению равновесия и превращению $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ в смесь $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ и NH_4Cl, чего, как известно, не происходит.

Таким образом, практически нейтральная реакция $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ является следствием инертности комплекса в отношении установления сольватационного равновесия и *недостаточной* силы поля Pt(II) для того, чтобы в заметной степени проявилась амидореакция.

При изменении условий опыта можно создать такую обстановку, в которой амидо- и имидореакции у производных Pt(II) все же могут иметь место. Это было показано опытами Уатта [20], который изучил взаимодействие $[PtEn_2]I_2$ с KNH_2 в среде жидкого аммиака и смог получить доказательства существования иона $[Pt(En—H)(En—2H)]^-$.

Учитывая результаты работы Блока и Бейлара, автор совместно с Л. В. Врублевской [21] изучал кислотные свойства производных трехвалентных ионов, а именно $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CoEn_3]Cl_3$, $[JrEn_3]I_3$ и $[RhEn_3]I_3$. Оказалось, что кислотные свойства этих ионов находятся на грани разрешающей способности потенциометрического метода. Верхним пределом констант кислотной диссоциации является 10^{-12}. Согласно данным Иергенсена [22], применившего для характеристики кислотных свойств ионов $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ и $[RhEn_3]^{3+}$ предложенную А. А. Гринбергом спектральную амидореакцию, константы кислотной диссоциации указанных ионов порядка 10^{-15}. Таким образом, из всех изученных пока аммиакатов и аминатов трехвалентных центральных атомов заметными кислотными свойствами обладают только производные золота.

Применительно к изучавшимся нами производным четырехвалентной платины, а также производным трехвалентного золота и четырехвалентного осмия внесение поправок на сольватационное взаимодействие вряд ли нужно с учетом большой прочности и большой инертности этих соединений.

Если есть уверенность в том, что процессы кислотно-основного равновесия не осложнены побочными реакциями замещения каких-либо лигандов, координированных во внутренней сфере молекулами воды, то с позиций электростатических и поляризационных представлений можно следующим образом охарактеризовать закономерности, определяющие интенсивность кислотных и основных свойств комплексных соединений. Если обозначить кислотность комплексного иона, содержащего молекулу RH, через A, то $A = f(H, E, \alpha, \beta)$ (где H — сила поля центрального иона, определяемая его зарядом e, радиусом, структурой электронной оболочки и поляризационными свойствами, E — заряд комплексного иона, α — степень кислотной диссоциации молекул RH, взятых в свободном состоянии, β — степень деформации этих молекул под влиянием сочетания с центральным ионом).

Если в первом приближении пренебречь поляризационным взаимодействием и сравнивать центральные ионы с близкими по величине значениями радиусов, то это выражение упростится, перейдя в $A = F(e, E, \alpha)$.

Точный вид функции неизвестен, но можно утверждать, что A растет с увеличением E, e и α, хотя прямой пропорциональности и нет. При одной и той же координированной молекуле RH кислотность комплекса будет тем больше, чем больше e и E. Поэтому, с одной стороны, ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($e = 3$) является более сильной кислотой, чем, например, ион $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ или ион $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ($e = 2$), а, с другой, — тот же ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($E = 3$) является более сильной кислотой, чем ион $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ ($E = 1$).

Некоторые имеющиеся в литературе данные по кислотным свойствам акво-ионов, образовавшихся от разных металлов, сопоставлены в табл. 32, где для сравнения приведены также соответствующие данные для ряда аммиакатов *.

Таблица 32

Кислотные свойства акво- и амино-ионов

Комплексный ион	K	Комплексный ион	K
$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$	$2{,}04 \cdot 10^{-6}$ **	$[Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{3+}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[Rh(NH_3)_5H_2O]^{3+}$	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$ ***	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$[Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+}$	$\sim 10^{-4}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$
$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	$<10^{-12}$	$[Zn(H_2O)_n]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$	$7{,}9 \cdot 10^{-9}$	$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-12}$
Транс-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
Транс-$[PtEt_4Cl_2]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Транс-$[PtMt_4Cl_2]^{2+}$	$1{,}4 \cdot 10^{-11}$	$[Cu(H_2O)_n]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Транс-$[PtEtm_4Cl_2]^{2+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$[Hg(H_2O)_n]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$[Pt(NH_3)Mt_4Cl]^{3+}$	$7{,}9 \cdot 10^{-9}$	$[Th(H_2O)_n]^{4+}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	$[U(H_2O)_n]^{4+}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$[CO(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$		

* Приведенный в табл. 32 цифровой материал, в частности, показывает, что скопление в пределах внутренней сферы протонсодержащих молекул RH (в данном случае молекул воды) также является фактором, повышающим кислотность комплексного иона. Возможно, что это происходит за счет взаимного расталкивания протонов.

** $V = \infty$

*** $V = \infty$; при $C = 10^{-3}$ *моль/л* $K = 5{,}4 \cdot 10^{-7}$.

Из данных табл. 32 видно влияние факторов e и E, а также необходимость учета влияния на силу поля центрального иона структуры его электронной оболочки и поляризационных свойств. Обращает на себя внимание аномально высокая для двухвалентных центральных ионов кислотность акво-иона, производящегося от ртути.

При одном и том же значении H и E кислотность комплексного иона определяется величиной α. При одном и том же расстоянии r от центрального иона до лабилизуемого протона аквосоль, например, нормально должна быть более сильной кислотой, чем аммиакат. На примере соединений Pt(IV) удалось установить количественное соотношение между константами диссоциации сходственно построенных аммиакатов и аквосолей. Это соотношение таково:

$$\frac{K_{\text{акво}}}{K_{\text{амм}}} \approx 10^4 - 10^5$$

Казалось, что это соотношение применимо и к соединениям Rh(III). Однако, по уточненным данным, в этом случае величина указанного соотношения может быть на 1—2 порядка выше. Все же указанное соотношение дает нам возможность приблизительно оценить константу кислотной диссоциации свободного аммиака в водном растворе ($\sim 10^{-21}$).

Ко времени предыдущего издания этой книги еще не было примеров роли фактора β.

Этот фактор должен быть принят во внимание, так как мыслимы случаи, когда молекула RH, будучи в свободном состоянии более слабой кислотой, чем R′H, в координированном состоянии оказывается более сильной. Разумеется, подобных случаев можно ожидать только для молекул, которые в свободном состоянии относительно слабо различались бы по величине константы кислотной диссоциации.

Сейчас мы имеем некоторые примеры подобных явлений. Так, как известно, метиламин CH_3NH_2 является более сильным основанием в водном растворе, чем аммиак. Это означает, что ион $CH_3NH_3^+$, т. е. метиламин, координированный при ионе H^+, является более слабой кислотой, чем ион NH_4^+. Однако метиламин, координированный при Pt(IV), является более сильной кислотой, чем аммиак в тех же условиях. Это обстоятельство, будучи сопоставлено с тем, что метиламиновые производные Pt(II), характеризуются бóльшей прочностью, чем соответствующие аммиакаты, говорит за то, что бóльшая прочность связи платина — азот метиламина влечет за собой некоторое ослабление связи N—H, что мы условно называем «деформацией» молекулы.

Мы знаем также очень большую прочность связи молекул этилендиамина с ионами Pt(IV), Au(III) и Os(IV). Отсутствие значений соответствующих констант нестойкости не дает возможности провести сравнение величин прочности и кислотных свойств. Однако можно себе представить, что аномально высокие кислотные свойства этилендиаминовых производных Au(III) по сравнению с другими трехвалентными центральными ионами, и Os(IV) по сравнению с Pt(IV), тоже обусловлены большей деформацией молекул этилендиамина.

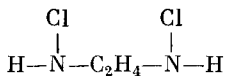
Высокую кислотность иона $[OsEn_3]^{4+}$ пытались объяснить с точки зрения теории кристаллического поля, однако тот факт, что амидореакция очень легко протекает у производных иона Hg^{2+}, обладающего конфигурацией d^{10}, заставляет отнестись к этому объяснению с осторожностью.

Заслуживает внимания то, что особенно высокая склонность к амидо- или имидореакции характеризует элементы, расположенные в периодической системе в районе ртути. У самой ртути способность сильно отталкивать протоны проявляется как при координации аммиака, так и воды. Что касается большей кислотности этилендиаминовых соединений золота по сравнению с другими трехвалентными ионами, то она отчасти может быть обусловлена и тем, что для Au(III) характерно к. ч. 4, а не к. ч. 6.

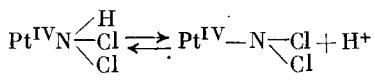
За последние годы обнаружены новые примеры усиления кислотных свойств координированных молекул RH при координации в поле высокозаряженных центральных ионов. Так, Окач [23] синтезировал производные Ni(IV) состава $Me_2[NiD_3]$ (где D^{2-} — остаток диметилглиоксима, от которого отщеплены оба протона).

Ю. Н. Кукушкиным [24] в лаборатории автора получены весьма интересные соединения Pt(IV), содержащие координированные хлоропроизводные аммиака и этилендиамина. Подобными соединениями, например, являются $[Pt(NH_3)_2[(NCl_2)Cl_3]$ и $[PtPy(NClCH_2CH_2NClH)NO_2NH_3Cl]Cl$. Такие соединения, с одной стороны, интересны тем, что они содержат лиганды нового типа, а с другой, — тем, что состав этих лигандов является следствием усиления кислотной диссоциации хлораминов в поле Pt(IV).

Кислотные свойства хлораминов и, в частности, $NHCl_2$ до сих пор не были экспериментально охарактеризованы. Можно полагать, что в процессе хлорирования аммиакатов и аминатов Pt(IV) первично образуются координированные молекулы $NHCl_2$ и



от которых в поле Pt(IV) даже в условиях кислой среды происходит полное отщепление протонов согласно уравнению:



В одном случае удалось наблюдать обратное присоединение протона к хлоропроизводному этилендиамина, что связано с характерным изменением окраски. Уравнение соответствующего превращения имеет вид:

$$[Pt(NClC_2H_4NH_2)PyCl_3]^0 + H^+ \rightleftarrows [Pt(HNClC_2H_4NH_2)PyCl_3]^+$$

темно-красное светло-желтое

Подобные изменения окраски свидетельствуют о том, что спектральный эффект амидореакции, обнаруженный А. А. Гринбергом еще в 1924 г. на примере аммиакатов Pt(IV), имеет место и для случая координированных хлораминов. Интересно, что А. В. Аблову [25] удалось обнаружить подобный эффект и на системах, содержащих координированные при Co(III) молекулы диметилглиоксима. И в данном случае смещение кислотно-основного равновесия

$$[Co(Амин)_2(DH)_2]^+ \rightleftarrows [Co(Амин)_2(DH)D] + H^+$$

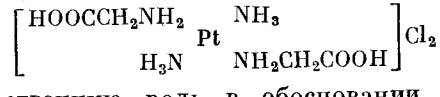
сопровождается характерным обратимым изменением поглощения.

Из вышеприведенных схематических выражений, характеризующих интенсивность кислотных и основных свойств комплексных соединений, непосредственно следует, что $\Delta\alpha = F(e, E)$, а $E = \varphi(e, \alpha)$.

Это значит, что изменение «степени диссоциации» группы RH в результате комплексообразования ($\Delta\alpha$) растет с силой поля центрального иона, а заряд комплексного иона E, в свою очередь, является функцией e и α. Зависимость заряда комплексного иона от величин e и α очень ясно видна на примере аммиакатов и еще нагляднее на примере соединений двухвалентной платины с гликоколем.

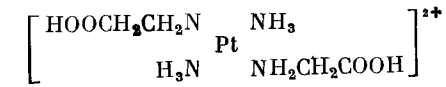
Если α практически равна нулю, то $E = e$; так, если присоединить к иону Pt^{2+} четыре молекулы NH_3, степень диссоциации которых в поле иона Pt^{2+} очень мала, то возникает двухвалентный положительный ион $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Если перейти к случаю Pt^{4+}, где степень диссоциации координированного аммиака по схеме $NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$ уже становится практически измеримой (соответствует по силе борной кислоте), то здесь присоединение шести молекул NH_3 к иону Pt^{4+} дает наряду с нормальными ионами $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ также ионы заряда $E = e-1$, а именно $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$. Если взять вместо очень слабо диссоциированного аммиака гликоколь NH_2CH_2COOH, то зависимость заряда комплексного иона от α и всех факторов, влияющих на α (температура, pH среды), становится значительно заметнее.

В главе V уже упоминалось о соединении



сыгравшем существенную роль в обосновании формул строения геометрически изомерных платосолей.

В таком виде оно может быть осаждено из сильнокислого раствора. Рядом способов может быть показано, что оно содержит двухвалентный положительный ион



При растворении этой соли в воде комплексный ион подвергается дальнейшей диссоциации согласно уравнениям:

$$\left[\begin{matrix} HOOCH_2CH_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{2+} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \left[\begin{matrix} OOCH_2CH_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{+} + H^+$$

и

$$\left[\begin{matrix} OOCH_2CH_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_2CH_2COOH \end{matrix}\right]^{+} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \left[\begin{matrix} OOCH_2CH_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]^{0} + H^+$$

Повышение pH среды путем добавления щелочи смещает указанные равновесия и влечет за собой выделение из раствора своеобразного соединения

$$\left[\begin{matrix} OOCH_2CH_2N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_2CH_2COO \end{matrix}\right]$$

которое является незлектролитом и с легкостью растворяется в кислотах.

До сих пор мы рассматривали влияние различных факторов на степень диссоциации координированной молекулы типа RH. Однако комплексные ионы могут содержать несколько молекул этого типа, а также нейтральные молекулы иного типа и кислотные остатки.

Если комплексный ион содержит две (или более) разные протонсодержащие молекулы, то каждая из них принципиально может, отщепляя протоны, проявлять кислотные свойства. Если их кислотные свойства в данной координационной сфере близки, то в растворе будут происходить процессы, выражаемые уравнениями:

$$Me \ldots R_1H \rightleftharpoons Me{-}R_1 + H^+$$

и

$$Me \ldots R_2H \rightleftharpoons Me{-}R_2 + H^+$$

Так, сколько можно судить в настоящее время, кислотные свойства аммиака и этиламина в координационной сфере Pt(IV) довольно близки, и поэтому, если комплексный ион содержит одну молекулу NH_3 и одну молекулу $C_2H_5NH_2$, то может иметь место как амидореакция

$$Me \ldots . NH_3 \rightleftharpoons Me{-}NH_2 + H^+$$

так и имидореакция:

$$Me \ldots . NH_2C_2H_5 \rightleftharpoons Me{-}NHC_2H_5 + H^+$$

Если кислотная функция какой-нибудь из молекул типа RH будет заметно преобладать, то это поведет к преимущественному отщеплению протонов от соответствующей молекулы.

Так, при одновременном наличии во внутренней сфере Pt(IV) молекул этилендиамина и аммиака или молекул метиламина и аммиака отщепление протонов преимущественно идет от молекул этилендиамина и метиламина.

В общем случае подобные комплексные ионы должны вести себя как смеси кислот, различающихся по силе, с учетом явления ступенчатой диссоциации. В связи со сказанным в растворе соли $[PtEn(NH_3)_4]Cl_4$ должны присутствовать ионы состава $[Pt(En{-}H)(NH_3)_4]^{3+}$, а также в какой-то мере и ионы состава $[PtEn(NH_3)_3NH_2]^{3+}$.

А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин [26] в 1961 г. обнаружили, что координированные при ионе Pt(IV) имидоформы в ряде случаев склонны к окислительно-восстановительному взаимодействию с центральным ионом. Так, при действии щелочи на *транс*-$[PtPn_2Cl_2]^{2+}$ наблюдается имидореакция:

$$\underset{транс}{[PtPn_2Cl_2]^{2+}} + OH^- \rightleftharpoons \underset{транс}{[PtPn(Pn{-}H)Cl_2]^{+}} + H_2O$$

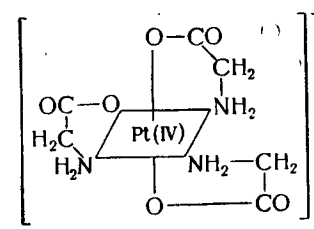
Возникающие при имидореакции лиганды Pn—H восстанавливают Pt(IV) до Pt(II) в соответствии со схематическим уравнением:

$$\underset{транс}{\left[\overset{IV}{Pt}(Pn{-}H)_2Cl_2\right]^{0}} + 2H_2O \longrightarrow \left[\overset{II}{Pt}Pn_2\right]Cl_2 + 2OH^-$$

Возможно, что промежуточно образуются производные Pt(III). Методом полимеризации акрилонитрила доказано, что в процессе превращения образуются свободные радикалы. Однако выяснение природы этих радикалов и уточнение механизма превращения требует дальнейших исследований.

Подобного же рода превращение происходит с комплексными ионами Pt(IV), содержащими метиламин, а также с синтезированными в последнее время А. А. Гринбергом и Юань Кан [27] производными Pt(IV), содержащими три гликоколевых цикла.

Соли состава $[PtGl_3]Cl$, которым по способу их получения должна быть приписана конфигурация



при действии щелочи сразу же показывают имидореакцию (пожелтение). Однако во времени желтая окраска довольно быстро пропадает, и вновь обесцветившийся раствор титруется $KMnO_4$, что указывает на происшедшее восстановление.

Удалось выделить в виде твердой фазы продукт, отвечающий отщеплению первого протона от иона $[PtGl_3]^+$, а именно соль состава $[PtGl_2(Gl—H)]^0$.

При восстановлении за счет (Gl—H) образуются изомерные формы $PtGl_2$. Судьба окисленного радикала (Gl—H) еще не выяснена.

Упомянутое явление внутримолекулярного восстановления протекает во времени, и это обстоятельство дает возможность в большинстве случаев пользоваться потенциометрической методикой для нахождения констант кислотной диссоциации соответствующих ионов.

Очень интересно, что *цис*-$[PtPn_2Cl_2]Cl_2$ под действием щелочи практически не претерпевает восстановления.

Если кислотная диссоциация одной из координированных молекул RH очень резко преобладает над кислотной диссоциацией остальных протонсодержащих молекул, то кислотная диссоциация комплексного иона может мало зависеть от химической природы этих «пассивных» молекул. Таково положение в изученных А. В. Абловым и М. П. Филипповым [28] системах, содержащих ион $[Co(Амин)_2(DH)_2]^+$ (где в качестве амина фигурируют NH_3, анилин и различные замещенные анилины). Константы диссоциации согласно схеме

$$[Co(Амин)_2(DH)_2]^+ \rightleftarrows [Co(Амин)_2(DH)D] \Leftrightarrow H^+$$

мало отличаются друг от друга. Значения pK_a лежат в узком интервале от 10,67 до 11,55.

Только если в качестве амина во внутренней сфере находится пиридин или β-метилпиридин, то pK_a становится равным $\sim 7{,}5$. Авторы работы полагают, что столь большой эффект замены аммиака или анилина на пиридин обусловлен структурными факторами.

Переходим к рассмотрению связи между геометрической изомерией и кислотно-основными свойствами комплексных соединений.

Еще в 1935 г. автор в совместной работе с Д. И. Рябчиковым [29] изучал силу геометрически изомерных оснований состава $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ и силу соответствующих им изомерных диакво-ионов $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, как кислот. Оказалось, что такие диакво-ионы ведут себя, как ступенчато диссоциирующие двухосновные кислоты, причем первая константа диссоциации *транс*-$[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, как кислоты, заметно больше, чем соответствующая константа *цис*-диакво-иона. Что касается вторых констант, то они довольно близки по величине, но вторая константа *цис*-диакво-иона оказалась несколько больше, чем для *транс*-диакво-иона. Было обращено внимание на то, что наблюдающиеся соотношения величин констант как раз обратны тем, которые характерны для геометрических изомеров кислот типа малеиновой и фумаровой. Полученные данные были объяснены с точки зрения упомянутой выше поляризационной модели *транс*-влияния. Согласно этой модели, координированная группа RH в поле центрального иона (в данном случае иона Pt^{2+}) должна испытывать усиление степени кислотной диссоциации, которое должно уменьшаться под действием *транс*-активной группы, расположенной в *транс*-положении к молекуле RH. Молекула H_2O в поле Pt^{2+} является определенно выраженной кислотой. Если в *транс*-положении к ней стоит другая молекула H_2O, то каждая из них кислее, чем молекула H_2O, против которой стоит более *транс*-активная молекула NH_3 или еще более *транс*-активный ион гидроксила.

Полученные результаты привлекли внимание химиков. К. А. Йенсен [30] подтвердил наши данные и несколько уточнил значения ступенчатых констант диссоциации. Я. Бьеррум и С. Расмуссен [31] смогли наблюдать аналогичные соотношения на диакво-ионах Co(III), а Ф. В. Вольдбю [32] — на диакво-ионах, образованных Cr(III). Мы исследовали еще ряд систем, содержащих диакво-ионы Pt(II). Совокупность полученных данных представлена в табл. 33.

Таблица 33

Кислотные свойства изомерных диакво-ионов

Формула	K_1	K_2	$\frac{K_1}{K_2}$
Цис-$[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2{,}76 \cdot 10^{-6}$	$4{,}79 \cdot 10^{-8}$	57,6
Транс-$[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$4{,}79 \cdot 10^{-5}$	$4{,}17 \cdot 10^{-8}$	1147
Цис-$[Pt(CH_3NH_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	$7{,}3 \cdot 10^{-8}$	37
Транс-$[Pt(CH_3NH_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$8{,}0 \cdot 10^{-8}$	425
Цис-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	35
Транс-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2(H_2O)_2]^{2+}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$10{,}0 \cdot 10^{-8}$	340
Цис-$[PtPy_2(H_2O)_2]^{2+}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$	55
Транс-$[PtPy_2(H_2O)_2]^{2+}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-7}$	406
Цис-$[PtPyNH_3(H_2O)_2]^{2+}$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	45
Транс-$[PtPyNH_3(H_2O)_2]^{2+}$	$7{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	415
$[PtEn(H_2O)_2]^{2+}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$	45
Цис-$[PtEtm_2(H_2O)_2]^{2+}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	76
Транс-$[PtEtm_2(H_2O)_2]^{2+}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	28
Цис-$[CoEn_2(H_2O)_2]^{3+}$	$8{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}3 \cdot 10^{-9}$	136
Транс-$[CoEn_2(H_2O)_2]^{3+}$	$3{,}55 \cdot 10^{-5}$	$1{,}15 \cdot 10^{-8}$	3100
Цис-$[CrEn_2(H_2O)_2]^{3+}$	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	$6{,}75 \cdot 10^{-8}$	234
Транс-$[CrEn_2(H_2O)_2]^{3+}$	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}23 \cdot 10^{-8}$	2560

Как можно видеть из табл. 33, в настоящее время изучены кислотные свойства восьми изомерных систем, содержащих диакво-ионы Pt(II), Co(III) и Cr(III). Во всех этих системах подтвердилась основная закономерность, состоящая в том, что первая константа кислотной диссоциации *транс*-диакво-иона больше (т. е. соответствующая кислота сильнее), чем у *цис*-диакво-иона. Что касается вторых констант, то в этом случае явственной общей закономерности не наблюдается. Далее, можно отметить, что за исключением этаноламиновых систем отношение $\frac{K_1}{K_2}$ для *цис*-систем гораздо меньше, чем для *транс*-систем. Это также понятно с точки зрения поляризационной модели *транс*-влияния.

Однако А. А. Гринбергу и А. И. Стеценко [33] удалось показать, что эти установленные на диакво-ионах указанного состава закономерности не выдерживаются для геометрически изомерных ионов, в которых источником кислотной функции является не координированная молекула воды, а координированная при Pt(II) молекула гидроксиламина. В этом случае, а также в изученных пока изомерных аммиакатах и аминатах Pt(IV) (А. А. Гринберг, Л. В. Врублевская, Х. И. Гильденгершель и А. И. Стеценко [34]) *цис*-ионы оказались более сильными кислотами, чем *транс*-ионы (табл. 34).

Таблица 34

Кислотные свойства изомерных аминсодержащих ионов

Формула	K_1	K_2	K_1/K_2
Цис-$[Pt(NH_2OH)_2(NH_3)_2]^{2+}$	$3{,}3\cdot10^{-8}$	$6{,}6\cdot10^{-11}$	500
Транс-$[Pt(NH_2OH)_2(NH_3)_2]^{2+}$	$1{,}45\cdot10^{-9}$	$1{,}6\cdot10^{-10}$	9
Цис-$[PtPn_2Cl_2]^{2+}$	$5{,}4\cdot10^{-9}$	$3{,}6\cdot10^{-11}$	150
Транс-$[PtPn_2Cl_2]^{2+}$	$1{,}8\cdot10^{-11}$	—	
Цис-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	$3{,}5\cdot10^{-10}$	$5{,}6\cdot10^{-11}$	6,3
Транс-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	$6\cdot10^{-12}$	—	

Поведение изомерных комплексов подобно поведению геометрически изомерных кислот олефинового ряда. Складывается впечатление, что в этих системах, в которых протонсодержащие молекулы RH связаны с центральным ионом при посредстве азота, в большей мере сказывается электростатический эффект взаимного отталкивания протонов, нежели *транс*-эффект.

Учитывая то, что для диакво-ионов наблюдается одна закономерность, а для соединений, приведенных в табл. 33, — другая, представляется естественным, что могут быть и такие соединения, у которых кислотные свойства *цис*- и *транс*-изомера практически одинаковы. Подобный случай констатирован А. А. Гринбергом, А. И. Стеценко

и Е. Н. Иньковой [35] на геометрически изомерных ионах состава $[Pt(GlH)_2(NH_3)_2]^{2+}$. В данном случае $K_1 = 3{,}4\cdot10^{-3}$; $K_2 = 6{,}1\cdot10^{-4}$, а $\frac{K_1}{K_2} = 5{,}5$.

Приведенные данные по геометрически изомерным диакво-ионам интересны и тем, что они явились первыми примерами «термодинамического» *транс*-влияния, т. е. *транс*-влияния в «покоящейся» молекуле (стр. 359). Наряду с этим в табл. 33 можно видеть также примеры термодинамического *цис*-влияния. В частности, подобный *цис*-эффект очевиден на примере изомерных диэтаноламиндиаквоплатосолей (Х. И. Гильденгершель [36]), на пиридинсодержащих диаквоплато-ионах, изученных в лаборатории автора Е. П. Пантелеевой [37], а также на соединениях, сопоставленных в табл. 32.

Усиление кислотной диссоциации координированной молекулы воды под влиянием рядом расположенных молекул пиридина или этаноламина ясно видно на примере *транс*-$[PtPy_2(H_2O)_2]^{2+}$ и $[PtEtm_2(H_2O)_2]^{2+}$.

Специальными опытами Х. И. Гильденгершеля было при этом показано, что молекулы этаноламина в поле Pt^{2+} не являются донорами протонов.

Как можно видеть из табл. 31 на примере ионов $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ и $[Pt(NH_3)_5Br]^{3+}$, *транс*-эффект ионов хлора или брома относительно слабо сказывается на степени диссоциации внутрисферной молекулы аммиака в поле Pt(IV). Следует, однако, отметить, что рассмотренные выше диакво-ионы, у которых кислотные свойства *транс*-формы выражены сильнее, чем у *цис*-формы, относятся к категории комплексов, компоненты которых неспособны к образованию дативных связей с центральным ионом. Может быть, именно поэтому наблюдаемые свойства согласуются с требованиями поляризационной модели. Было бы очень интересно изучить кислотную диссоциацию координированных молекул воды, стоящих в *транс*-положении к лигандам, особенно склонным к образованию дативных связей. В этом случае можно было бы ожидать, что *транс*-активная группа не ослабляет кислотную диссоциацию, а, наоборот, усиливает ее за счет повышения эффективного положительного заряда на Pt(II) *.

Изложенные факты и соображения представляют значительный интерес для развития воззрений на природу кислот и оснований и несомненно имеют общее значение.

Это следует из того, что диссоциация молекулы типа RH при внесении ее в поле положительного иона увеличивается. Рост диссоциации происходит также при растворении соединения, в состав которого

* Этот вывод в последнее время подтвержден данными М. И. Гельфмана и Д. Б. Смоленской, полученными при изучении кислотных свойств иона $[Pt(NH_3)_2ElH_2O]^{2+}$.

входят не вполне координативно насыщенные ионы, в растворителях типа RH, молекулы которых характеризуются жесткими или могущими быть индуцированными диполями.

Кислоты и основания не должны рассматриваться в логической связи с окислами, ибо это только частный случай, хотя практически и очень важный.

Наиболее удовлетворительными определениями понятий «кислота» и «основание» следует в настоящее время считать определения, данные Бренстедом и Лоури. По этим определениям кислота — это вещество, способное к отщеплению H-ионов (протонов), а основание — вещество, способное к присоединению протонов. Кислотами и основаниями могут быть не только нейтральные молекулы, но и ионы. С этой точки зрения любой анион кислоты принципиально является основанием.

Соотношение между кислотой и соответствующим основанием выражается схемой:

$$\underset{\text{кислота}}{A} \rightleftarrows \underset{\text{основание}}{B} + H^+$$

Для проведения такого процесса необходимо присутствие какого-то другого основания, способного отнять протон от кислоты A. Поэтому фактически кислотно-основное взаимодействие проходит по типу двойного буферного равновесия:

$$\text{Кислота}_1 + \text{основание}_2 \rightleftarrows \text{основание}_1 + \text{кислота}_2$$

В этом равновесии участвуют две пары кислот и оснований. Исходя из только что приведенных определений, теория Бренстеда дает возможность охватить кислотно-основные взаимодействия, происходящие в любых растворителях.

Наряду с «протонной» теорией кислот и оснований существует, как известно, и «апротонная» теория, с успехом развиваемая школой Люиса, а также М. И. Усановичем [38]. Эти обобщенные теории кислот и оснований, подчеркивающие глубокую аналогию между явлением комплексообразования и кислотно-основным взаимодействием, несомненно представляют большой интерес для разных областей исследования. Все же в настоящее время, по мнению автора, вряд ли целесообразно отказываться от «протонной» теории, которая при всех обстоятельствах сохранит значение особенно важного частного случая апротонных теорий.

В согласии с основной идеей электростатических представлений кислотные и основные свойства молекулы обусловливаются распределением в молекуле (ионе) электрических зарядов. Химическая природа носителей этих зарядов с рассматриваемой точки зрения, вообще говоря, имеет подчиненное значение.

Несмотря на несомненную односторонность такого подхода, очевидную после изложенного выше рассмотрения природы сил

комплексообразования, он оказывается весьма плодотворным. Прежде всего он позволяет не только описывать и классифицировать уже известные явления, но и предвидеть новые, иногда совершенно неожиданные с точки зрения классических представлений о природе кислот и оснований.

Выше уже было указано, что Вернеру удалось формально объяснить кислотообразующие свойства таких соединений, как $Hg(CN)_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ и т. п. Однако только дополнение формальных представлений координационной теории электростатическими соображениями позволяет понять, почему при присоединении к $PtCl_4$ двух молекул воды получается довольно сильная кислота $H_2[PtCl_4(OH)_2]$, в то время как присоединение двух молекул NH_3 дает *нейтральное* недиссоциированное соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Только последовательное применение электростатической теории позволило *теоретически* предвидеть и у этого соединения наличие очень слабых кислотных свойств. Электростатическая теория позволяет на единой основе охватить весь экспериментальный материал по кислотным и основным свойствам неорганических соединений. Она дает нам естественный переход от гидратированных ионов щелочных металлов к таким комплексным ионам, как SO_4^{2-}, ClO_4^- и т. д. Здесь происходит синтез представлений о гидратации, гидролизе и комплексообразовании. Нет никакой принципиальной разницы между, например, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[SO_4]^{2-}$, поскольку тот и другой могут рассматриваться как продукты гидратации ионов Mg^{2+} или S^{6+}. Разница только в координационном числе, которое для магния равно 6, а для серы в данном случае 4. То обстоятельство, что ион магния остается ионом магния, а гидратированный ион S^{6+} превращается в сульфат-ион, является лишь следствием различия силы поля (и прежде всего заряда и радиуса) центральных ионов.

В некоторой мере лабилизующий протоны эффект силы поля центрального иона сказывается и для иона магния.

Механизм гидролиза солей магния в растворе может быть объяснен наличием процессов, выражаемых схематическим уравнением:

$$[Mg(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5OH]^+ + H^+$$

То обстоятельство, что кислая реакция растворов разных солей магния, различающихся природой аниона, оказывается неодинаковой, обусловлено различными основными свойствами анионов (в смысле тенденции к присоединению протона).

Эти соображения, разумеется, относятся не только к частному случаю солей магния, а имеют общее значение.

Электростатическая теория кислот и оснований по необходимости носит схематический характер. Она устанавливает только основные черты явлений, позволяет объединить обширный экспериментальный материал и, что самое главное, позволяет предвидеть и открывать новые, неожиданные с классической точки зрения

факты. Все же она не представляет собой строгой математически разработанной теории.

Это совершенно естественно в свете учения о природе сил комплексообразования. Действительно, можно не сомневаться в том, что в столь типичных и прочных комплексах, как, например, аммиакаты или аминаты платины, связь между платиной и лигандами имеет в основном ковалентный характер.

Замечательно, что, несмотря на это, амидо-, гидроксо- и тому подобные реакции протекают так, как если бы в основном имело место взаимодействие локализованных в молекуле зарядов. Подобное положение побуждает искать объяснения кислотных свойств аммиакатов и аминатов высоковалентных центральных атомов и с точки зрения учения о ковалентной связи.

На стр. 305 упоминалось, что заметная роль ковалентной связи должна проявляться в тех случаях, когда ионизационный потенциал металла-комплексообразователя резко превышает потенциал ионизации нейтрального лиганда (по схеме $NH_3 \longrightarrow NH_3^+ + e$).

Для платины $I_I = 8{,}9$ *в*, а I_{II} ориентировочно 21,3 *в*; I_{III} и I_{IV} соответственно должны лежать гораздо выше.

Между тем потенциал ионизации для NH_3 около 10,8 *в*. Если представить себе взаимодействие свободного газообразного иона Pt^{2+} с молекулой NH_3, то можно было бы ожидать, что Pt^{2+} перетянет электрон с NH_3, т. е. окислит его. Поскольку, однако, в реальных условиях ион Pt^{2+} взаимодействует с четырьмя эквивалентно связанными молекулами NH_3, эффект «перетягивания» электронного облака равномерно распределяется на все 4 молекулы так, что каждая из них испытывает этот эффект лишь в небольшой степени. Однако в случае Pt^{4+} этот «усредненный» эффект, связанный с увеличением эффективного положительного заряда на атомах азота, сказывается на каждой координированной молекуле NH_3 уже гораздо сильнее, что и проявляется на опыте в виде доступных измерению кислотных свойств. Количественного волново-механического подхода к рассматриваемым реакциям пока еще нет.

Следует отметить, что нам известны отдельные случаи, когда лабилизация протона очень велика, несмотря на относительно малый заряд. Примером может служить ион Hg^{2+}, который в состоянии перевести координированную молекулу NH_3 в амидную группу, хотя, например, ион Pt^{2+} в сколько-нибудь заметной степени на это не способен.

В заключение остановимся еще вкратце на концепциях, приведенных на стр. 371 и сл.

Из всего сказанного можно видеть, что идеи Вернера о том, что кислотами в водном растворе могут быть как соединения, отщепляющие уже содержащиеся в них протоны (аквокислоты), так и соединения, способные к фиксации ионов гидроксила (ангидрокислоты), безусловно справедливы. Нужно лишь иметь в виду, что понятие *ангидрокислота* требует расширения, принимая во внимание, что существуют не содержащие протона соединения, могущие вести себя в водном растворе как кислоты за счет присоединения не молекул воды, но других молекул типа RH (аммиака, аминов и т. п.). Поэтому

следует предпочесть термин *кислотообразователь* (ацидоген), подразумевая при этом соединения, способные присоединять к себе протонсодержащие молекулы с последующим отщеплением ионов водорода. Далее, фиксацию ионов гидроксила такими соединениями, как $PtCl_4$, $AuCl_3$, $Hg(CN)_2$ и т. п., можно представлять себе так же (и это более естественно), как процесс присоединения растворяемым соединением молекул воды с последующим усилением диссоциации координированной молекулы в поле центрального иона.

Точно так же идея Вернера о том, что функция основания связана со способностью к присоединению протона (протонов), как мы видели, легла в основу представлений Бренстеда. Неправильным у Вернера было, однако, стремление свести все случаи проявления кислотных и основных свойств к одному механизму. Его взгляд на то, что галогеноводороды в водном растворе являются кислотами за счет процесса, изображаемого уравнением

$$ClH + H^+ + OH^- \rightleftarrows [ClH \cdot OH]^- + H^+$$

находится в противоречии с ныне общепринятыми воззрениями относительно отсутствия в водном растворе несольватированных ионов водорода.

Взаимодействие HCl с водой протекает согласно схеме:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + Cl^-$$

причем из ангидрокислоты HCl получается аквокислота $[H_3O]Cl$. Точно так же рискованным было представление Вернера о том, что основные свойства щелочей обусловлены присоединением ионов водорода к *недиссоциированным* молекулам NaOH, KOH и т. д. Между тем имеется большая разница между гидроксо-, амидо- и тому подобными производными тяжелых металлов и гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов. В первом случае мы имеем дело с группами, прочно связанными с центральным ионом в составе комплекса, а во втором — имеем молекулы, состоящие из обладающего слабым полем положительного иона и иона гидроксила. В этих последних соединениях не может быть неионогенно связанного гидроксила, и это обстоятельство заставляет думать, что гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов способны в водном растворе к отщеплению свободных ионов гидроксила в соответствии с классическими представлениями Аррениуса, дополненными представлениями о взаимодействии растворяемой гидроокиси с водой согласно схеме:

$$NaOH + nH_2O \rightleftarrows [Na(H_2O)n]^+ + OH^-$$

В заключение следует указать, что высокозаряженные положительные ионы, не содержащие координированных молекул, способных отщеплять протоны, все же могут обнаруживать слабые кислотные свойства за счет ассоциации с ионами гидроксила.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

При изложении основ координационной теории (см. главу II) уже было указано, что насыщение побочной валентности часто отражается на устойчивости форм соединений, отвечающих разным значениям главной валентности элементов. В большинстве случаев при этом наблюдается стабилизация форм соединений, которые сами по себе являются неустойчивыми.

Напомним о повышении термической устойчивости при переходе от $PbCl_4$ к $(NH_4)_2[PbCl_6]$, от $AuCl_3$ к $Me[AuCl_4]$, от $CoCl_3$ к $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, от CuI_2 к $[Cu(NH_3)_4]I_2$ и т. п. Однако известно, что в комплексных цианидах весьма часто имеет место повышение устойчивости форм соединений, отвечающих низшим значениям главной валентности комплексообразователя (например, для $K_4[Fe(CN)_6]$, комплексных цианидов молибдена, вольфрама, марганца, платины).

Стабилизация низшей ступени окисления имеет место также у дипиридиловых и фенантролиновых комплексов железа (производные Fe(III) неустойчивы и склонны переходить в производные Fe(II). Для выяснения положения проводилось систематическое исследование окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений в зависимости от природы координированных групп.

Михаэлис [39] и его сотрудники изучали окислительно-восстановительные потенциалы соединений железа, а в лаборатории автора изучались окислительно-восстановительные потенциалы соединений платины, палладия и иридия. Для проведения работ применялись обычные электрохимические методы. Величины нормальных потенциалов соответствующих систем находились либо путем измерения электродвижущей силы специально составленных цепей с участием окисленной и восстановленной формы, либо путем анализа кривой титрования окисленной формы комплекса восстановителем или восстановленной формы окислителем. В обоих последних случаях величина нормального окислительно-восстановительного потенциала соответствует моменту, когда восстановлена (или окислена) половина исходной формы комплекса.

Потенциалы систем выражались известной формулой:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

где φ — измеренный потенциал, φ_0 — нормальный потенциал, R — газовая константа, T — абсолютная температура, F — число Фарадея, n — число электронов, принимающих участие в реакции, [Ox] и [Red] — молекулярные концентрации окисленной и восстановленной форм комплекса.

Полученные в упомянутых лабораториях данные согласно указывают на резко выраженное влияние природы координированных

групп на величину о-в * потенциала системы, содержащей центральный ион в разных степенях окисления.

Единичные факты такого влияния были известны уже давно. Так, в то время, как нормальный потенциал системы ферри-ферро, измеренный для системы, содержащей $FeCl_3$ и $FeCl_2$ в соляной кислоте, составляет 750 *мв* нормальный потенциал системы $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$ составляет всего 420 *мв*. Применительно к соединениям железа было изучено большое количество систем, содержащих комплексы с различными анионами (оксалат, малонат, пирофосфат, сукцинат и др.), причем обнаружилось, что в зависимости от природы аниона φ_0 может меняться в очень широких пределах. Соответствующие данные показаны на рис. 48, где обозначены также интервалы pH, в которых отдельные комплексы относительно устойчивы. Если добавить к данным, сведенным в рис. 48, значение окислительно-восстановительного потенциала системы $[Fe(o\text{-}Ph)_3]^{3+} + e \rightleftarrows [Fe(o\text{-}Ph)_3]^{2+}$ (1140 *мв*), то можно видеть, что присоединение различных компонентов к ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} может дать колебание величины φ_0 от ~ -200 до $+1140$ *мв*.

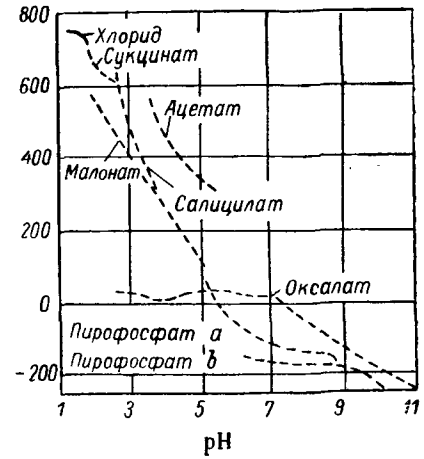


Рис. 48. Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных соединений железа по Михаэлису.

Пытаясь объяснить эти результаты, Михаэлис выдвинул представление, согласно которому потенциал комплексной системы определяется отношением концентраций свободных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}, находящихся в равновесии с комплексными ионами.

Теоретически каждый комплексный ион должен в какой-то степени подвергаться вторичной диссоциации на компоненты.

Так, соответственно должны иметь:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$$

Поскольку система находится в равновесии, должно быть справедливым соотношение:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \varphi_0' + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

* Здесь и в дальнейшем буквами о-в будем обозначать окислительно-восстановительный (потенциал).

где φ_0 — нормальный потенциал комплексной системы, а φ_0' — нормальный потенциал системы, состоящей из простых ионов.

Зная нормальный потенциал системы $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$, можно, исходя из значения нормального потенциала любого комплекса железа, вычислить отношение концентраций *свободных* ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}, имеющихся в растворе.

Так, для системы

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{316\,000}$$

Для системы

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} + e \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_2^{2-} + C_2O_4^{2-} \quad (\varphi_0 \approx 0)$$

Если $[C_2O_4]^{2-} = 1$, то в этой системе

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-12}$$

Данные автора [40], полученные совместно с Б. В. Птицыным, В. Н. Лаврентьевым, А. Ш. Шамсиевым и Б. З. Орловой, сопоставлены в табл. 35—37 и рис. 49. В частности, приводятся экспериментальные данные для систем, состоящих из ацидокомплексов платины, палладия и иридия, а также для систем, состоящих из комплексных аммиакатов и аминатов платины, образующих переходные ряды от аммиакатов к комплексам типа двойных солей.

Таблица 35

Окислительно-восстановительные потенциалы галогенидов металлов платиновой группы

Система	φ_0 (по водородному электроду), *в*
$[PtCl_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	0,758
$[PtBr_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PtBr_4]^{2-} + 2Br^-$	0,643
$[Pt(SCN)_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [Pt(SCN)_4]^{2-} + 2SCN^-$	0,468
$[PtI_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PtI_4]^{2-} + 2I^-$	0,393
$[PdCl_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	1,300
$[PdBr_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PdBr_4]^{2-} + 2Br^-$	0,993
$[PdI_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PdI_4]^{2-} + 2I^-$	0,482
$[IrCl_6]^{2-} + e \rightleftarrows [IrCl_6]^{3-}$	0,986
$[IrBr_6]^{2-} + e \rightleftarrows [IrBr_6]^{3-}$	0,947
$[IrI_6]^{2-} + e \rightleftarrows [IrI_6]^{3-}$	0,480

В отличие от данных Михаэлиса, изученные нами системы, как правило, были составлены из индивидуальных, полностью химически охарактеризованных, соединений.

Рассмотрение данных показывает не только факт очень сильной зависимости величины нормального о-в потенциала системы от природы координированных групп, но и наличие определенно выраженных закономерностей. Так:

1) хлоросистемы при прочих равных условиях характеризуются более высокими потенциалами, чем бромосистемы, а эти последние более высокими, чем иодосистемы;

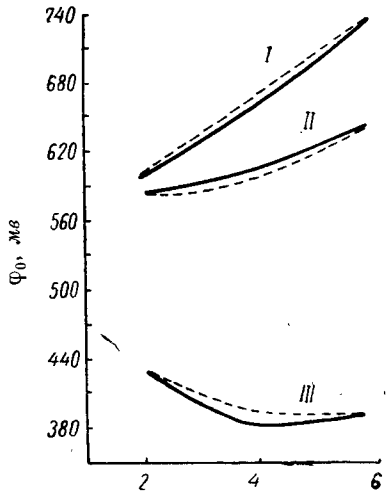


Рис. 49. Потенциалы системы состава $[Pt(NH_3)_mX_{(6-m)}] + 2e \rightleftarrows \rightleftarrows [Pt(NH_3)_mX_{(4-m)}] + 2X^-$: *I* — X=$Cl^-$; *II* — X=$Br^-$; *III* — X=$I^-$.

Пунктирные линии соответствуют *цис*-изомеру; сплошные линии — *транс*-изомеру. На оси абсцисс нанесено число атомов галогена в окисленной форме системы (от 2 до 6).

2) различие между системами, производящимися от трех изученных металлов, наиболее резко выражено в случае хлоросистем (ряд Pd > Ir > Pt); в случае бромосистем разница между Pd и Ir заметно сглаживается, а в случае иодосистем палладиевая и иридиевая системы практически совпадают;

Таблица 36

Окислительно-восстановительные потенциалы аммиакатов платины *

Система	φ_0, *в*
$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2e$	0,600
$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ + 2e$	0,642
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ (*цис*) $+ 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$ (*цис*) $+ 2e$	0,665
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ (*транс*) $+ 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$ (*транс*) $+ 2e$	0,663
$[PtNH_3Cl_3]^- + 2Cl^- \rightleftarrows [PtNH_3Cl_5]^- + 2e$	0,695
$[PtCl_4]^{2-} + 2Cl^- \rightleftarrows [PtCl_6]^{2-} + 2e$	0,734 **

* Все измерения производились при 25° С в 1 н. растворе HCl.
** В табл. 35 дано значение потенциала системы $[PtCl_4]^{2-}$—$[PtCl_6]^{2-}$, измеренного в 1 н. растворе NaCl.

Таблица 37

Окислительно-восстановительные потенциалы комплексных соединений платины с аминами и гликоколем
($t = 25°$ С, 1 н. раствор NaCl)

Система	φ_0, *в*
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0 + 2e$ (*цис* — *цис*)	0,691
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0 + 2e$ (*транс* — *транс*)	0,692
$[PtEt_2Cl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [PtEt_2Cl_4]^0 + 2e$ (*цис* — *цис*)	0,701
$[PtEt_2Cl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [PtEt_2Cl_4]^0 + 2e$* (*транс* — *транс*)	—
$[PtEnCl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [PtEnCl_4]^0 + 2e$	0,664
$[PtGl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [PtGl_2Cl_2]^0 + 2e$ (*цис* — *цис*)	0,643
$[PtGl_2]^0 + 2Cl^- \rightleftarrows [PtGl_2Cl_2]^0 + 2e$ (*транс* — *транс*)	0,630

* Для этой системы точный отсчет потенциалов был затруднен вследствие выпадения осадка труднорастворимого *транс*-$[PtEt_2Cl_4]$. Все же начальные потенциалы в этой системе примерно на 10 *мв* ниже соответствующих значений для *цис*-системы.

3) у комплексных аммиакатов хлористой платины, образующих переходные ряды типа Вернера — Миолати, величина нормального потенциала закономерно падает с уменьшением числа содержащихся в комплексе ионов хлора; у производных бромистой платины это явление выражено уже более слабо; что касается иодопроизводных, то здесь наблюдается обращение ряда (рис. 49);

4) при данном составе комплекса замена координированных молекул амина молекулами другого амина, более прочно связанного с платиной, влечет за собой снижение потенциала;

5) потенциалы геометрически изомерных систем диаминового типа очень мало отличаются друг от друга. Более заметное различие обнаружено только для гликоколевых систем.

С. Арланд и Д. Чатт [41] в 1957 г. обнаружили путем измерений о-в потенциалов в водном растворе фенола при 25° С, что о-в потенциал системы *цис*-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_4]$ — *цис*-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_2]$ на 18 *мв* выше соответствующего потенциала *транс*-системы. Наряду с этим Чатт уже в 1950 г. наблюдал относительно легко идущую в кипящем бензоле и в кипящем ацетоне изомеризацию *цис*-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_4$ в *транс*-$[Pt(Pr_3P)_2Cl_4]$. Эта изомеризация идет значительно легче, чем у соответствующих производных Pt(II). Возможно, что тут играет роль тот же механизм, что и в изомеризации, наблюденной А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым (стр. 213).

Результаты, приведенные в табл. 35—37, формально могут быть объяснены с точки зрения приведенного выше представления Михаэлиса. Однако это будет только формально потому, что в столь прочных системах, как платиновые, крайне трудно представить себе фактическое установление потенциала за счет присутствующих в системе простых ионов.

Тот факт, что в платиновых системах простые ионы присутствуют только в исчезающе малых концентрациях, вытекает как из непосредственных данных опыта, так и из некоторых расчетов. Опыты А. А. Гринберга и Ф. М. Филинова [42] по изучению обмена центральными ионами между $[P\overset{*}{t}Cl_6]^{2-}$ ($\overset{*}{Pt}$ — меченый атом) и $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ показали отсутствие сколько-нибудь заметного обмена в измеримые промежутки времени, а следовательно, и практическое отсутствие свободных ионов платины в растворах $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Примерная оценка концентрации свободных ионов платины в растворах комплексов платины может быть сделана, исходя из приведенных на стр. 446 значений констант нестойкости комплексных соединений двухвалентной платины. Эти значения чрезвычайно малы. Если учесть большую прочность комплексов Pt(IV) по сравнению с производными Pt(II), то концентрация ионов $[Pt^{4+}]$ должна быть еще меньше, и совершенно естественно, что такие концентрации вряд ли могут обеспечить достаточно быстрое установление потенциала. Тем самым ясно, что в случае очень прочных комплексов, характеризующихся очень малыми значениями «суммарной» константы вторичной диссоциации, установление потенциала должно идти не через простые ионы, а иными путями, которые будут несколько более подробно рассмотрены ниже.

Здесь же необходимо указать, что основной смысл концепции Михаэлиса сводится к тому, что она устанавливает принципиальную зависимость о-в потенциала комплексной системы от прочности составляющих систему ионов. Этот термодинамически обоснованный вывод сохраняет свое значение для всех систем, в которых действительно устанавливается равновесие, отвечающее вторичной диссоциации.

Однако это формально правильное соотношение, сводя проблему о-в потенциалов комплексных систем к проблеме прочности окисленной и восстановленной форм комплексных ионов, совершенно не затрагивает вопроса о механизме влияния лигандов на потенциал системы, составленной из простых ионов. Между тем этот вопрос представляет очень большой интерес.

Рассмотрим изменения электронных систем у ионов железа, платины и кобальта, происходящие в результате образования характерных для этих ионов типов прочных координационных связей. При написании соответствующих схем распределения электронов — ограничимся ячейками внешних слоев. Схемы распределения электронов здесь даны в соответствии с теорией Паулинга (рис. 50). Основные выводы из дальнейшего рассмотрения не изменятся при пользовании представлениями теории поля лигандов.

Приведенные схемы прежде всего показывают, что в результате образования прочных координационных связей меняется число и расположение непарных электронов по сравнению с тем, которое

характерно для свободного иона в основном состоянии. В случае двухвалентных железа и платины в комплексных ионах все электроны спарены. Это, как уже известно, обусловливает диамагнетизм соответствующих соединений. Но это же обстоятельство должно снижать окисляемость железа и платины в этих соединениях, так как переход

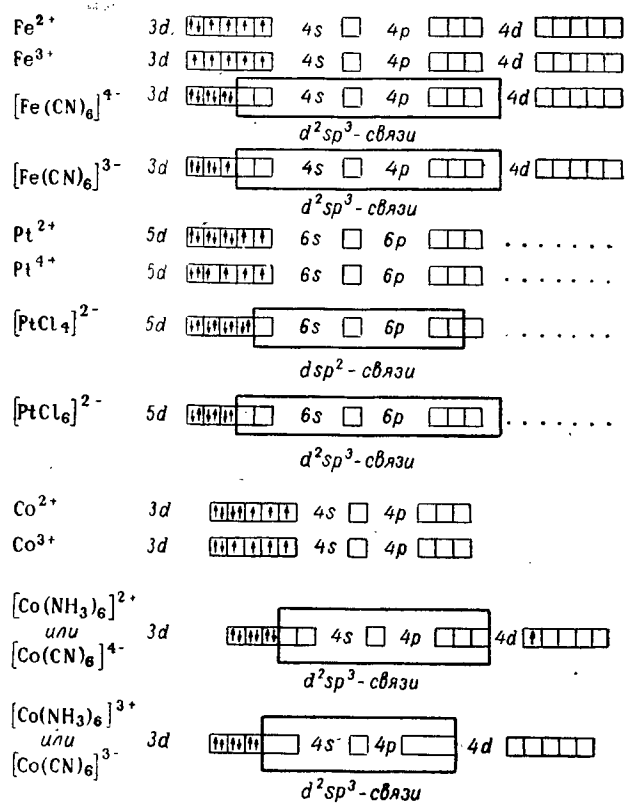


Рис. 50. Схема распределения электронов по ячейкам внешних слоев по Паулингу.

к более высокой валентности связан с необходимостью размыкания этих «внутренних» пар.

В случае двухвалентного кобальта образование прочных координационных связей приводит к «вытеснению» одного электрона на более высокий энергетический уровень $4d$, что имеет следствием его легкое отщепление, т. е. наличие у соответствующих производных сильно выраженных восстановительных свойств.

Таким образом, результатом комплексообразования может быть как стабилизация восстановленной формы комплекса, по сравнению со свободным ионом, так и обратное явление. Тот или иной эффект

зависит от строения атома-комплексообразователя. Аналогичные выводы могут быть сделаны и по отношению к окисленным формам комплекса. Так, в комплексных ионах трехвалентного кобальта, трехвалентное состояние стабилизовано по сравнению со свободным ионом кобальта Co^{3+}, который и является соответственно более сильным окислителем.

В большинстве пока изученных случаев комплексные ионы, образующиеся от окисленной формы данного металла, прочнее (в смысле константы нестойкости), нежели производные восстановленной формы. Это естественно как для комплексов с преобладающе ионным типом связи (эффект заряда и радиуса комплексообразователя), так и для комплексов с преобладающим ковалентным типом связи, у которых координационное число окисленной формы равно 6, а координационное число восстановленной равно 4 (большая прочность d^2sp^3-связей по сравнению с dsp^2-связями в сочетании с большим числом ступеней диссоциации).

Поэтому во всех системах подобного типа о-в потенциал системы, состоящей из комплексных ионов, ниже потенциала системы из простых ионов.

Кроме уже рассмотренного влияния присоединения лигандов на электронную систему атома комплексообразователя, нужно принимать во внимание еще и то, что стабильность внутренних электронных пар несомненно должна зависеть и от *природы* заместителей, образующих ковалентные связи.

В самой общей форме можно сказать, что чем более ковалентна связь, тем сильнее должен быть выражен описанный эффект, приводящий к стабилизации низшей степени окисления и уменьшающий тенденцию к переходу в окисленную форму. А так как при данном комплексообразователе увеличение степени ковалентности связи возрастает с повышением восстановительных свойств лиганда, то отсюда следует, что координация восстановителей должна снижать окисляемость центрального иона во всех случаях, когда образование прочных ковалентных связей не приводит к вытеснению непарного электрона на высокий энергетический уровень (как это имеет место в случае двухвалентного кобальта).

Согласно Чатту, наиболее эффективными в смысле стабилизации низших ступеней окисления центрального иона являются незаряженные лиганды, связанные с металлом при посредстве углерода, в частности CO, PhNC и C_6H_6, а также третичные фосфины, арсины и клешневидные гетероциклические амины. Далее следуют анионные лиганды типа CN^- и $RC{\equiv}C-$. Наиболее важным фактором, определяющим стабилизацию низких ступеней окисления, является образование π-связей между металлом и лигандом. Кроме того, существенную роль играет также электроотрицательность лигандов. С этой точки зрения можно понять стабилизацию низших форм состояния окисления за счет групп, связанных через C, и стабилизацию высших степеней окисления при координации ионов фтора.

Одним из первых примеров стабилизации низшей степени окисления за счет образования дативной π-связи явились синтезированные А. Д. Гельман [43] производные двухвалентной платины, содержащие

ненасыщенные молекулы этилена. За счет перехода валентных d-электронов на π-орбиту этилена платина становится квазичетырехвалентной, что, например, проявляется в высоком окислительном потенциале соли Цейзе.

Другими примерами стабилизации низких ступеней окисления металлов являются полученные Э. О. Фишером [44] соединения типа дибензолхрома, полученное Малатеста [45] соединение $[Pt\{P(C_6H_5)_3\}_4]^0$ и многие др.

В лаборатории автора было обнаружено, что содержащие координированные восстановители, способные к образованию π-связей, комплексные ионы $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ и особенно $[Pt(CN)_4]^{2-}$ лишь с трудом могут быть окисляемы в условиях, в которых ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ или $[PtCl_4]^{2-}$ окисляются с легкостью. Как показали опыты И. И. Черняева и Л. А. Назаровой [46], трудная окисляемость $K_2[Pt(NO_2)_4]$ перманганатом калия в нейтральной среде не исключает возможности синтеза ранее не известного гексанитроплатеата калия $K_2[Pt(NO_2)_6]$ при правильно выбранных условиях эксперимента. В последнее время удалось синтезировать также $K_2[Pt(CN)_6]$ [47].

До сих пор мы рассматривали видоизмененные за счет образования координационных связей электронные системы атомов комплексообразователей с точки зрения легкости отрыва или присоединения электронов, т. е. процессов окисления и восстановления в трактовке, ведущей свое начало от классических работ акад. Л. В. Писаржевского. При этом мы пока не касались вопроса о механизме, при посредстве которого реально может осуществляться окислительно-восстановительное взаимодействие, т. е. электронный обмен с другими частицами или электродом.

Здесь могут быть следующие случаи.

1. Процесс окисления или восстановления центрального иона комплекса осуществляется через посредство окисления или восстановления простых ионов, находящихся в равновесии с комплексным ионом. При этом имеет место смещение равновесия, отвечающего вторичной диссоциации комплексного иона. Если при этом происходит превращение исходного комплексного иона в комплексный же ион, содержащий в своем составе тот же центральный ион в новом валентном состоянии в сочетании с координированными группами, входившими в состав исходного комплекса, то такой механизм может быть реальным только применительно к малопрочным комплексным ионам, характеризующимся большими значениями констант нестойкости и быстрым установлением равновесия вторичной диссоциации.

2. Процессы окисления и восстановления, в которых принимает участие сам комплексный ион, являющийся наиболее богато представленной в растворе формой.

Комплексный ион может вступать в обратимое окислительно-восстановительное взаимодействие с имеющимися в растворе другими частицами или электродом разными способами: во-первых, путем создания контакта *самого* центрального иона с частицами, являющимися донорами или акцепторами электронов, и, во-вторых, через посредство координированных заместителей. Осуществимость первого пути зависит от геометрических свойств комплексного иона. Если мы имеем дело с ионом типа $[PtCl_4]^{2-}$, имеющим плоскую конфигурацию, то подобный ион может взаимодействовать с электродом или растворенными частицами за счет отсутствия заместителей, координированных по третьей координате, которая потенциально может возникнуть при окислении.

Если же речь идет о центральном ионе, плотно заэкранированном в составе октаэдрического комплекса, то контакт с окислителем или восстановителем возможен за счет обратимого отрыва одного из координированных заместителей (образование «дырки», по Б. В. Некрасову). Поскольку для образования «дырки» достаточно отрыва одного заместителя, этот механизм кинетически более вероятен, чем механизм, предложенный Михаэлисом.

Взаимодействие с окислителями и восстановителями может в некоторых случаях проходить через стадию образования промежуточных продуктов присоединения, а также через образование свободных радикалов.

Важным является случай, когда восстановление центрального иона происходит при посредстве координированных заместителей. Вероятность такого процесса будет тем больше, чем больше различаются окислительно-восстановительные свойства партнеров.

Если центральный ион является сильным окислителем, а координированный заместитель сильным восстановителем, и если соответствующие процессы окисления-восстановления являются обратимыми, то это ведет к установлению окислительно-восстановительного равновесия. Подобные процессы как раз являются характерными для систем, состоящих из комплексных соединений металлов платиновой группы. Во всех этих системах имеет место окислительно-восстановительное взаимодействие между центральным ионом и координированными ионами галогенов. Степень взаимодействия определяется величиной потенциала ионизации металла в рассматриваемом интервале валентности (вернее, находится в зависимости от этой величины) и величиной сродства к электрону координированного иона.

Совершенно очевидно, что в системе $Pt^{4+}—I^-$ окислительно-восстановительное взаимодействие, происходящее в соответствии с уравнением: $[PtI_6]^{2-} \rightleftarrows [PtI_4]^{2-} + I_2$, должно протекать в гораздо более сильной степени, чем в соответствующей бромидной и тем более хлоридной системе. Действительно, опытами А. А. Гринберга, Б. В. Птицына и В. Н. Лаврентьева [48] показано, что в водном растворе иодоплатината концентрация свободного иода настолько велика, что свободный иод может быть непосредственно

обнаружен с помощью обычных реакций. Концентрация свободных галогенов, образующихся в растворах галогенидных комплексов, согласно реакциям

$$[PtX_6]^{2-} \rightleftarrows [PtX_4]^{2-} + X_2;\ [PdX_6]^{2-} \rightleftarrows [PdX_4]^{2-} + X_2$$

и

$$2[IrX_6]^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2[IrX_5H_2O]^{2-} + X_2$$

может быть вычислена с помощью уравнения Нернста. Для этого расчета нужно знать величины нормальных потенциалов соответствующих комплексов (см. стр. 398) и величины нормальных потенциалов свободных галогенов (табл. 38).

Таблица 38

Окислительно-восстановительные потенциалы галогенов

Система	φ_0, *в*
$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	1,36
$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,08
$(SCN)_2 + 2e \rightleftarrows 2SCN^-$	0,77
$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,54

Для производных платины вычисляется, что парциальное давление p_{Cl_2} в системе

$$[PtCl_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$$

должно быть порядка 10^{-20} *атм*. Для других систем мы аналогичным образом получаем:

$$[Br_2] = 10^{-14,7},\ p_{(SCN)_2} = 10^{-10}\ атм,\ [I_2] = 10^{-5}$$

Такие же подсчеты могут быть сделаны для палладиевых и иридиевых систем.

Если учесть очень большое различие в о-в потенциалах (или в величинах сродства к электрону) свободных галогенов, становится совершенно понятным установленный на опыте факт, что в ряду производных каждого из изученных металлов хлоросистемы обладают более высокими потенциалами, чем бромосистемы, а эти последние, — чем иодосистемы. Действительно, для иодосистем даже очень большая степень диссоциации по схеме $[PtI_6]^{2-} \rightleftarrows [PtI_4]^{2-} + I_2$ не может привести к высокому значению потенциала из-за того, что нормальный потенциал системы $I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$ составляет всего 0,54 *в*. Между тем для хлоросистем уже очень малое равновесное значение $[Cl_2]$ достаточно для установления относительно высокого потенциала.

Поскольку для палладия четырехвалентное состояние является неустойчивым, естественно, что равновесные концентрации свободных галогенов высоки так, что в этом случае не только иод, но даже свободный хлор с легкостью может быть обнаружен в системе. Иридий занимает промежуточное положение между палладием и платиной. В иодосистемах палладия и иридия четырехвалентные металлы практически нацело восстанавливаются координированными ионами иода.

Что касается смешанных комплексов, в которых при платине наряду с галогенами координированы молекулы аммиака, то отмеченное на рис. 49 различие в поведении хлоро-, бромо- и иодосистем, по мнению автора, может быть объяснено совершенно различной степенью протекания внутримолекулярного окисления-восстановления, в зависимости от природы галогена. В хлоросистемах Pt(IV) восстановление ионами хлора выражено крайне слабо.

В составе ионов $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtNH_3Cl_5]^-$ и других за счет перетягивания электронного облака лишь в очень небольшой доле в отдельные моменты времени образуются атомы хлора, способные к взаимодействию с электродом. Число таких атомов Cl пропорционально общему числу координированных ионов хлора. Это обстоятельство и может служить объяснением заметного падения потенциала в ряду

$$[PtCl_6]^{2-} — [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$$

Однако окисляющее действие Pt(IV), оказываемое на *каждый* координированный ион галогена, вообще должно возрастать с уменьшением их числа. В хлоросистемах четырехвалентной платины этот фактор заметным образом не сказывается из-за малой величины соответствующего эффекта. Однако в иодосистемах, где этот эффект во много раз сильнее, он сказывается и, как показывает опыт, перекрывает эффект уменьшения числа групп, способных к непосредственному взаимодействию с электродом.

Что касается влияния, оказываемого на величину потенциала посредством замены молекул аммиака молекулами других аминов при сохранении состава комплекса в отношении кислотных остатков, то оно, по данным, имеющимся к настоящему времени, может быть сопоставляемо с прочностью связи соответствующего лиганда с платиной. Чем прочнее связь, тем ниже потенциал*.

Малое различие о-в потенциалов систем, составленных из геометрически изомерных ионов, показывает, что геометрически изомерные комплексы платины, как правило, мало отличаются друг от друга по величине свободной энергии.

Таким образом, в зависимости от характера системы механизм установления потенциала на электроде может быть различным. Однако, поскольку мы имеем дело с равновесными системами, все присутствующие в растворе окислительно-восстановительные системы должны обладать одинаковыми значениями потенциалов. Так, в растворе, содержащем иодоплатинат и иодоплатинит, имеется окислительно-восстановительная система, состоящая из комплексных ионов, система $I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$ и, наконец, в какой-то (хотя бы неизмеримо малой степени) должна присутствовать система $Pt^{4+} — Pt^{2+}$. Независимо от концентраций (точнее, активностей) компонентов отдельных перечисленных систем, имеющих очень существенное значение для *механизма* электронного обмена с электродом, а также для реагирования

* Развернутое изучение этой проблемы продолжается в настоящее время.

с другими присутствующими в растворе окислителями и восстановителями, должно иметь место соотношение

$$\varphi_{изм}=\varphi_0'+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[PtI_6]^{2-}}{[PtI_4]^{2-}[I^-]^2}=\varphi_0''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[I_2]}{[I^-]^2}=\varphi_0'''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[Pt^{4+}]}{[Pt^{2+}]}$$

где φ_0', φ_0'', φ_0''' — нормальные о-в потенциалы соответствующих систем.

Очевидно, что все сказанное относится только к обратимым окислительно-восстановительным системам. Общие константы нестойкости для ионов $[PtI_6]^{2-}$ и $[PtI_4]^{2-}$ соответственно выражаются, как

$$K_{IV}=\frac{[Pt^{4+}][I^-]^6}{[PtI_6^{2-}]}\text{ и }K_{II}=\frac{[Pt^{2+}][I^-]^4}{[PtI_4^{2-}]}$$

Если потенциалы измеряются в растворе, молярном относительно иона иода, то выражение

$$\varphi_0'''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[Pt^{4+}]}{[Pt^{2+}]}$$

при подстановке значений, взятых из выражений для констант нестойкости, примет вид:

$$\varphi_0'''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{K_{IV}[PtI_6^{2-}]}{K_{II}[PtI_4^{2-}]}$$

Делая допущение, что практически $[PtI_6^{2-}]=[PtI_4^{2-}]$, можем написать, что

$$\varphi_0'''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{K_{IV}}{K_{II}}=\varphi_0'''+0{,}029\lg\frac{K_{IV}}{K_{II}}$$

Из уравнения

$$\varphi_0''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[I_2]}{[I^-]^2}=\varphi_0'''+\frac{RT}{2F}\ln\frac{K_{IV}}{K_{II}}$$

находим, что

$$\ln[I_2]-\ln\frac{K_{IV}}{K_{II}}=\frac{\varphi_0'''-\varphi_0''}{\frac{RT}{2F}}$$

Это приближенное выражение связывает константы нестойкости иона окислителя и иона восстановителя с концентрацией продукта внутрисферного окисления, в данном случае молекулярного иода. Из пяти величин, связанных в этом выражении, K_{II} и φ_0'' — известны, $[I_2]$ легко может быть найдена на опыте. Таким образом, если каким-нибудь независимым образом определить K_{IV} или φ_0''', то остающаяся величина может быть вычислена.

Обнаружение фактов реально протекающего обратимого окислительно-восстановительного взаимодействия между центральным

ионом и лигандами собственно означает, что в общем случае наряду с обычными константами нестойкости, характеризующими распад комплексного иона на заряженные компоненты по схеме $[PtI_6]^{2-}\rightleftarrows Pt^{4+}+6I^-$, необходимо считаться и с константами, характеризующими окислительно-восстановительное взаимодействие:

$$\left[\begin{matrix}IV\\PtI_6\end{matrix}\right]^{2-}\rightleftarrows\left[\begin{matrix}III\\PtI_5\end{matrix}\right]+I^0\text{ или }[PtI_6]^{2-}\rightleftarrows[PtI_4]^{2-}+I_2$$

Явление обратимого внутрисферного окисления-восстановления было далее предметом систематических исследований Я. Д. Фридмана [49], который ввел понятие о внутримолекулярных о-в потенциалах лигандов, характеризующих способность лигандов вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с центральным ионом.

Естественно, что эти «внутримолекулярные потенциалы» отличаются от потенциалов, характерных для систем, составленных из тех же частиц в свободном (некоординированном) состоянии, и изменяются в зависимости от состава и геометрического расположения лигандов во внутренней сфере. Если внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие выражено столь слабо, что им можно пренебречь, то, комбинируя выражение для потенциала комплексной системы с выражением потенциала через простые ионы, получим уравнение типа

$$\ln\frac{K_{IV}}{K_{II}}=\frac{\varphi_0'-\varphi_0'''}{\frac{RT}{2F}}$$

Уравнением такого типа пользовался Я. Бьеррум при нахождении общих констант нестойкости ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[CoEn_3]^{3+}$.

До сих пор речь шла главным образом о *потенциалах* систем, составленных из комплексных соединений. Полезно обратить внимание на то, что величина о-в потенциала системы отнюдь не определяет *скорости* взаимодействия соответствующих компонентов системы с другими окислителями и восстановителями. Это вполне закономерно, так как термодинамика не предопределяет кинетику процесса. Поэтому нет ничего странного в том, что, например, иодоплатинат восстанавливается целым рядом реагентов быстрее, чем хлороплатинат, хотя о-в потенциал хлороплатиновой системы гораздо выше. Вообще, скорость восстановления одного и того же вещества (и, в частности, комплексного иона) различными восстановителями, как и скорость окисления разными окислителями, может быть весьма различной, в зависимости от тонкого механизма процесса.

Целесообразно также подчеркнуть, что изменение о-в потенциала системы в зависимости от природы координированных групп может иметь очень большое аналитическое значение.

Так, исследования А. А. Гринберга и Б. З. Орловой [50] показали, что в соответствии со значениями потенциалов иодокомплексы Pt(II) можно титровать иодом, а соответствующие хлорокомплексы — нельзя. Далее, ионы Fe^{2+} в сернокислой среде лишь в слабой степени восстанавливают ион $[PtCl_6]^{2-}$ в соответствии с близкими значениями потенциалов ферри-ферро-системы и хлороплатиновой системы. Однако в щелочной среде закисное железо восстанавливает $[PtCl_6]^{2-}$ не только до $[PtCl_4]^{2-}$, но до металлической платины. Это вполне понятно, если учесть, что $ПР_{Fe(OH)_2}=1{,}65\cdot10^{-15}$, а $ПР_{Fe(OH)_3}=4\cdot10^{-38}$. В 1 н. растворе щелочи отношение $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}=2\cdot10^{-23}$, что соответствует потенциалу —0,61 *в*.

Разумеется, определяющее потенциал железной системы отношение $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ может быть изменено и при посредстве каких-либо иных ионов, связывающих Fe^{3+} в прочный комплекс. В. С. Сырокомский и Н. Н. Прошенкова [51] разработали метод количественного восстановления $[PtCl_6]^{2-}$ до $[PtCl_4]^{2-}$ ионами Fe^{2+} в присутствии ионов PO_4^{3-}, связывающих Fe^{3+} в устойчивый комплекс.

Систематическое изучение окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений металлов платиновой группы позволило А. А. Гринбергу, Б. В. Птицыну [52] и др. разработать ряд новых методов объемного определения иридия и платины в различных комбинациях степеней окисления и в присутствии различных сопровождающих примесей. В качестве примера использования этих методов можно указать хотя бы на возможность количественного определения производных Ir(IV) в присутствии производных Pt(IV) посредством потенциометрического титрования солями закиси железа. Учитывая более высокий потенциал системы $[IrCl_6]^{2-}$ — $[IrCl_6]^{3-}$ по сравнению с системой $[PtCl_6]^{2-}$ — $[PtCl_4]^{2-}$, легко понять тот факт, что на кривой титрования окончание восстановления иона $[IrCl_6]^{2-}$ посредством ионов Fe^{2+} отмечается отчетливым скачком потенциала.

Соответствующие методы нашли практическое применение. Измерение потенциалов комплексных систем Pt, Pd, Ir, а также Fe, позволило проанализировать условия применимости таких методов.

Можно было показать, что комплексные соединения Pt, Pd, Ir, Fe и других элементов не существуют в растворе независимо друг от друга, но способны вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие, характеризующееся определенными значениями констант равновесия. Ниже приведены примеры подобных равновесий:

$$PtCl_4^{2-}+2IrCl_6^{2-}+2Cl^- \rightleftarrows PtCl_6^{2-}+2IrCl_6^{3-}$$

$$\frac{[PtCl_6^{2-}][IrCl_6^{3-}]^2}{[PtCl_4^{2-}][IrCl_6^{2-}]^2[Cl^-]^2}=10^{8,7}$$

$$Fe^{2+}+IrCl_6^{2-} \rightleftarrows Fe^{3+}+IrCl_6^{3-}$$

$$\frac{[Fe^{3+}][IrCl_6^{3-}]}{[Fe^{2+}][IrCl_6^{2-}]}=10^{3,7}$$

$$2Fe^{2+}+PtCl_6^{2-} \rightleftarrows 2Fe^{3+}+PtCl_4^{2-}+2Cl^-$$

$$\frac{[Fe^{3+}]^2[PtCl_4^{2-}][Cl^-]^2}{[Fe^{2+}]^2[PtCl_6^{2-}]}=10^{1,25}$$

$$PtCl_6^{2-}+Pt(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows PtCl_4^{2-}+Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}$$

$$\frac{[PtCl_4^{2-}][Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}]}{[PtCl_6^{2-}][Pt(NH_3)_4^{2+}]}=10^{4,47}$$

$$PtCl_6^{2-}+Pt(NH_3)_2Cl_2^0 \rightleftarrows PtCl_4^{2-}+Pt(NH_3)_2Cl_4^0$$

$$\frac{[PtCl_4^{2-}][Pt(NH_3)_2Cl_4]}{[PtCl_6^{2-}][Pt(NH_3)_2Cl_2]}=10^{2,33}$$

$$PtNH_3Cl_5^-+Pt(NH_3)_3Cl^+ \rightleftarrows PtNH_3Cl_3^-+Pt(NH_3)_3Cl_3^+$$

$$\frac{[PtNH_3Cl_3^-][Pt(NH_3)_3Cl_3^+]}{[PtNH_3Cl_5^-][Pt(NH_3)_3Cl^+]}=1{,}77$$

Из этих примеров видно, что константы равновесия характеризуют также взаимодействие соединений одного и того же металла (в разных степенях окисления), отличающихся друг от друга природой координированных лигандов. Соединения Pt(II) и Pt(IV), отличающиеся друг от друга на два атома галогена, в ряде случаев взаимодействуют друг с другом, образуя соединения типа хингидрона.

Еще в 1937 г. при обсуждении возможного механизма установления потенциалов на электроде было высказано предположение о том, что в ионах типа PtX_6^{2-} или IrX_6^{2-} имеет место пульсация электронного облака, которое смещается то ближе к металлу, то ближе к лиганду. Тем самым координированные ионы галогена временами приближаются к состоянию атомов и могут принимать электроны от электрода, являющегося в данном случае восстановителем. Такое предположение много лет спустя нашло опору в работе Гриффитса и Оуэна [53], которые методом магнитного резонанса показали, что непарный электрон иридия в $IrCl_6^{2-}$ 70% времени проводит около иридия и по 5% времени у каждого из координированных ионов хлора.

На стр. 213 уже кратко упоминалось о том, что окислительно-восстановительное взаимодействие компонентов молекулярного соединения $Pt(NH_3)_2Br_2\cdot Pt(NH_3)_2Br_4$ приводит к глубоким структурным изменениям и, в частности, к образованию из *цис*-$Pt(NH_3)_2Br_2$ и *цис*-$Pt(NH_3)_2Br_4$ молекулярного соединения *транс*-$Pt(NH_3)_2Br_2\cdot$*транс*-$Pt(NH_3)_2Br_4$.

А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов [54] полагали, что такая изомеризация происходит через посредство промежуточно образующегося координационно ненасыщенного производного трехвалентной платины.

За последние годы интересные работы по механизму окислительно-восстановительных превращений комплексных соединений были выполнены рядом зарубежных авторов.

Г. Таубе [55] с сотрудниками детально изучал процессы взаимодействия пентаминовых комплексов Co(III) с производными Cr(II) и V(II). Особенно много сделано применительно к системам $[(NH_3)_5CoX]^{2+} + Cr^{2+}$ (где X — различные координированные лиганды).

Суммарно реакция протекает согласно схеме:

$$(NH_3)_5CoX^{2+} + Cr^{2+} + 5H^+ \longrightarrow Co^{2+} + CrX^{2+} + 5NH_4^+$$

Используя инертность ацидокомплексов Cr(III), можно было прямыми опытами показать, что кислотный остаток, первоначально находившийся в координационной сфере Co(III), после реакции неионогенно связан при Cr(III).

Скорее всего здесь имеет место образование промежуточного комплекса, одновременно содержащего как Co(III), так и Cr(II). Схематически подобный комплекс мог бы быть изображен следующим образом: $[(NH_3)_5CoX \ldots Cr]^{4+}$. В составе такого комплекса, содержащего «мостиковый» (bridging) лиганд X, и происходит переход электрона от Cr^{2+} к Co^{3+}. После перехода электрона лиганд X остается связанным с Cr^{3+}, а нестойкий аммиакат Co(II) легко разлагается в кислой среде с образованием аммонийных солей. Таубе показал, что в этих комплексах в качестве X могут быть: ионы галогенов, SCN^-, N_3^-, PO_4^{3-}, а также разнообразные органические ионы (ацетат, бутират, кротонат, сукцинат, оксалат, малеат, фумарат и др.).

В роли восстановителя, кроме двухвалентного хрома, могут выступать ионы V(II) и Eu(II). Весьма вероятно, что переход электрона от Cr^{2+} к Co^{3+} в системах $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} - Cr(H_2O)_6^{2+}$ осуществляется при помощи лиганда Cl, т. е. аналогично тому, что принималось автором этой книги для восстановления ионов PtX_6^{2-} или IrX_6^{2-} электронами из электрода. Таубе было замечено, что скорость процесса восстановления резко возрастает, когда в роли X выступают лиганды с конъюгированными двойными связями и, в частности, оксалат и малеат.

Тот факт, что системы с конъюгированными двойными связями способствуют процессам переноса электронов, вытекает также из очень интересных исследований Гейна и Герцога [56], а также из работ Влчека [57]. В частности, немецким исследователям удалось в процессе восстановления иона $CrDp_3^{3+}$ получить и изолировать

продукты ступенчатого восстановления, содержащие соответственно ионы $CrDp_3^{2+}$, $CrDp_3^+$ и $CrDp_3^0$. Влчеку путем полярографического восстановления удалось получить одновалентные ионы состава $CoDp_3^+$. Скорость переноса электрона при наличии систем с конъюгированными связями может быть на несколько порядков выше, чем в случае обычных лигандов.

Данные Уатта [20], показавшего возможность получения в среде жидкого аммиака продуктов типа $PtEn_2^0$, существование аммиакатов нейтральных атомов щелочноземельных металлов, существование нейтрального UO_2 наряду с ионами UO_2^{2+} и UO_2^+ и приведенные выше данные Гейна, Герцога и Влчека заставляют думать, что возможность изолирования продуктов ступенчатого восстановления комплексных ионов без изменения их состава должна быть общим случаем. Существенно, однако, иметь возможность охарактеризовать более подробно факторы, определяющие устойчивость подобных продуктов.

Некоторыми авторами принимается, что «мостиковый» переход электрона наблюдается и в случае окислительно-восстановительного обмена между гидратированными ионами типа $Fe(H_2O)_n^{3+}$ и $Fe(H_2O)_n^{2+}$. В подобных случаях допускается образование промежуточного комплекса типа:

$$\left[(H_2O)_{n-1}Fe^{III}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{O}}\cdots H-\underset{\underset{H}{|}}{O}-Fe^{II}(H_2O)_{n-1}\right]^{5+}$$

Такие процессы принципиально мыслимы, но реальность их осуществления должна определяться соотношением о-в восстановительных потенциалов водорода и системы из центрального атома в соответствующих степенях окисления.

Аналогичный подход к системам Таубе находится в качественном согласии с представлением об эпизодическом перетягивании электронного облака координированного иона хлора в направлении иона Co(III) и тем самым о повышении тенденции этого хлора к восприятию электрона от Cr(II). Автор книги, разумеется, отдает себе отчет в том, что проведенное описание окислительно-восстановительной деформации координированного иона хлора является упрощенным.

Как уже упоминалось на стр. 404, переход электрона от восстановителя к окислителю через посредство координированного лиганда, разумеется, не является единственно возможным. Маркус, Зволинский и Эйринг [58] разработали количественную теорию «туннельного» перехода электрона, основанную на учете волновых свойств электрона и, в частности, его способности просачиваться через потенциальный барьер. Эта теория была выдвинута прежде всего для объяснения

чрезвычайно быстрого электронного обмена в таких системах, как $Fe(CN)_6^{4-}$ — $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_4^{2-} — MnO_4^-, $IrCl_6^{3-}$ — $IrCl_6^{2-}$ и т. п.

Скорость обмена в таких системах настолько велика, что ее удалось измерить, лишь применяя метод струй. Электронный обмен между MnO_4^{2-} и MnO_4^- характеризуется константой реакции второго порядка, равной 710 *моль*$^{-1}$·*сек*$^{-1}$ при 0,1° С. Энергия активации этой реакции равна 10,5 *ккал/моль*. Обмен ускоряется в присутствии катионов щелочных металлов. При $[OH^-] = 0{,}16$ *моль/л* катионы щелочных металлов по эффективности действия располагаются в ряд $Cs^+ > K^+ > Na^+$, Li^+. Такой же ряд катионов был установлен Ежовской-Тшебятовской и Вроньской [59] для ускорения реакции восстановления иона MnO_4^- в щелочной среде ионами OH^-.

Поскольку ускоряющее действие катионов было констатировано и для электронного обмена в системе $Fe(CN)_6^{4-}$ — $Fe(CN)_6^{3-}$, можно согласиться с мнением Ежовской-Тшебятовской о том, что в подобных реакциях переход электрона облегчается за счет образования промежуточных комплексов с катионными мостиками.

Описанная выше последовательность катионов щелочных металлов пока еще не нашла исчерпывающего объяснения.

Вообще говоря, окислительно-восстановительное взаимодействие может иметь место и между двумя одинаковыми ионами. Примером могут служить явления диспропорционирования типа:

$$2PtX_4^{2-} \rightleftarrows Pt^0 + PtX_6^{2-} + 2X^-$$

Протекание подобной реакции слева направо проявляется, между прочим, в том, что в препаратах K_2PtCl_4 по мере хранения (даже в твердом состоянии) появляются следы хлороплатината калия и металлической платины. Обратная реакция лежит в основе гидразинового способа получения K_2PtCl_4, предложенного Гильденгершелем и Шагисултановой [60].

В последнее время А. А. Гринбергу и М. И. Гельфману[61] удалось показать, что в классической реакции получения соли Гро $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ из соли Магнуса в нитратном (или сульфатном) растворе имеет место окисление иона $Pt(NH_3)_4^{2+}$ ионом $PtCl_4^{2-}$, причем последний восстанавливается до металлической платины.

Движущей силой этой реакции является разность потенциалов систем

$$Pt^0 + 4Cl^- - 2e \rightleftarrows PtCl_4^{2-}$$

и

$$Pt(NH_3)_4^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2e$$

в сочетании с малой растворимостью металлической платины и хлорида Гро.

Очень интересную и важную категорию явлений представляют те случаи, когда окислительно-восстановительное взаимодействие

центрального иона с лигандом происходит таким образом, что лиганд, восстанавливая окисленную форму центрального иона, покидает комплекс за счет перехода в какую-либо некоординируемую или труднокоординируемую форму. Подобное явление имеет место, например, при окислении ферроцистеиновых соединений. При окислении их Fe(II) переходит в Fe(III), а Fe(III), в свою очередь, окисляет координированный цистеин.

В таких случаях центральный атом играет роль окислительного катализатора.

Факт резкой зависимости величины о-в потенциала от природы координированных групп является исключительно важным для понимания процессов, происходящих в растворах комплексных соединений. Мы можем утверждать, что во всех случаях, когда в растворе одновременно присутствуют ионы одного и того же металла, различающиеся по валентности (заряду), а также по природе координированных групп, должны возникать равновесия, причем константа равновесия определяется соотношением о-в потенциалов соответствующих систем.

Если при этих превращениях образуются труднорастворимые продукты, то равновесие сдвигается в соответствующем направлении. В качестве примера остановимся на растворе, в котором одновременно присутствуют соединения $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $K_2[PtCl_6]$. В этом случае, кроме реакции соединения, происходящей согласно уравнению

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + [PtCl_6]^{2-} \longrightarrow [Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$$

имеет место и следующая реакция:

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + [PtCl_6]^{2-} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + [PtCl_4]^{2-}$$

Течение последней реакции определяется соотношением о-в потенциалов следующих систем:

$$[PtCl_4]^{2-} + 2Cl^- \rightleftarrows [PtCl_6]^{2-} + 2e \quad \varphi_0' = 0{,}734\ в\ *$$

$$[Pt[NH_3)_4]^{2-} + 2Cl^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} + 2e \quad \varphi_0'' = 0{,}600\ в.$$

Из приведенных значений φ_0' и φ_0'' можно вычислить константу равновесия для реакции

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + [PtCl_6]^{2-} \rightleftarrows [PtCl_4]^{2-} + [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$$

т. е. значение

$$K = \frac{[Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}]\,[PtCl_4^{2-}]}{[Pt(NH_3)_4^{2+}]\,[PtCl_6^{2-}]}.$$

* Предполагается реакция в 1 н. раствора HCl.

Если вести эту реакцию в растворе, в котором молекулярная концентрация (точнее, активность) иона Cl^- равна единице, то $K = 10^{4,47}$. Это значит, что реакция в основном должна была бы протекать в направлении образования $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$.

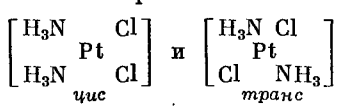
Следовательно, соединения типа $[PtA_4][PtX_6]$ должны иметь тенденцию переходить в изомерные соединения $[PtA_4X_2][PtX_4]$.

Однако ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$, принимающие участие в этих реакциях, могут соединяться друг с другом с образованием труднорастворимой *соли Магнуса* $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Выпадение этой соли и обусловливает смещение равновесия. В частности, очень малая растворимость этой соли объясняет и тот факт, что рассматриваемая реакция оказывается практически обратимой. Действительно, соль Магнуса выпадает не только при взаимодействии $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с $K_2[PtCl_6]$, но также и при взаимодействии $[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$ и $K_2[PtCl_4]$.

Зная зависимость величины о-в потенциалов от различных факторов, можно заранее предсказывать эффект влияния соответствующих факторов (температуры, pH и т. п.) на характер превращений в системе.

На основании измерения о-в потенциалов систем, состоящих из комплексных соединений платины, А. А. Гринбергу и его сотрудникам удалось разработать принципиально новый метод определения строения координационно полимерных соединений платины. На стр. 254 уже говорилось, что соединение эмпирического состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$ существует в виде шести модификаций. Две из этих модификаций являются геометрическими изомерами



а остальные четыре представляют собой координационные полимеры, которым было приписано строение:

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$; $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$;
$[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$; $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$

Как уже было указано выше, эти координационные формулы были установлены на основании реакций синтеза и реакций обменного разложения. Новый метод, о котором идет речь, состоит в анализе кривых потенциометрического титрования соответствующих соединений. На кривых титрования мономерных соединений состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (также $[Pt(NH_3)_2X_2]$, где X — компоненты, не окисляющиеся реактивом, применяемым для титрования комплекса) наблюдается только один скачок потенциала, отвечающий окончанию окисления всей платины, содержащейся в соединении.

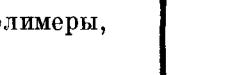
На кривой титрования соли Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ (также $[Pt(NH_3)_4][PtBr_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$) могут быть обнаружены

два раздельных скачка потенциала, из которых первый отвечает окончанию окисления иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, а второй — иона $[PtX_4]^{2-}$. При потенциометрическом титровании соли $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ А. А. Гринбергу и Н. Н. Кац[62] удалось наблюдать также два скачка потенциала, из которых первый отвечает *одной трети* платины, содержащейся в соединении (окончание окисления иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$), а второй *двум третям* платины (ионы $[PtNH_3Cl_3]^-$). Наоборот, при титровании соли $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ первый скачок отвечает *двум третям* платины, заключающейся в комплексе (ионы $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$), а второй — *одной трети* (ион $[PtCl_4]^{2-}$). Эти данные можно рассматривать как весьма убедительное физико-химическое доказательство правильности предложенных Вернером координационных формул.

Образцы кривых титрования соединений $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ броматом калия в солянокислой среде представлены на рис. 51 *.

Само собой разумеется, что анализ кривых титрования был дополнен исследованием выделенных продуктов, отвечающих отдельным скачкам. Зная величины потенциалов систем, отвечающих окислению отдельных ионов, входящих в состав исследуемого соединения, можно предварительно построить теоретические кривые титрования и удостовериться в возможности или невозможности получения для каждой данной системы достаточно отчетливых дифференциальных скачков.

Очень интересные результаты были получены А. А. Гринбергом и Д. И. Рябчиковым[63] при потенциометрическом титровании систем, содержащих несколько способных к окислению компонентов. В частности, изучены комплексные оксалаты Pt(II) состава:

$[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$, 

, $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2O_4)_2]$,

$K_2[Pt(C_2O_4)_2]$, $K_2[PtC_2O_4Cl_2]$ и $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$

На кривой титрования $[Pt(NH_3)_2C_2O_4]$ имеются два скачка потенциала: первый — отвечает окислению платины, а второй — иона $C_2O_4^{2-}$. На кривой титрования $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4H)_2]$ наблюдаются три скачка: первый — отвечает окислению платины, а два последующих — групп $HC_2O_4^-$, которые окисляются раздельно.

В случае соединения $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2O_4)_2]$ на кривой обнаруживаются даже четыре скачка. Первый — отвечает окончанию окисления катиона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, второй — окончанию окисления

* На осях координат диаграмм, изображенных на рис. 51, отложены: число миллилитров израсходованного окислителя (абсцисса) и о-в потенциал в милливольтах (ордината).

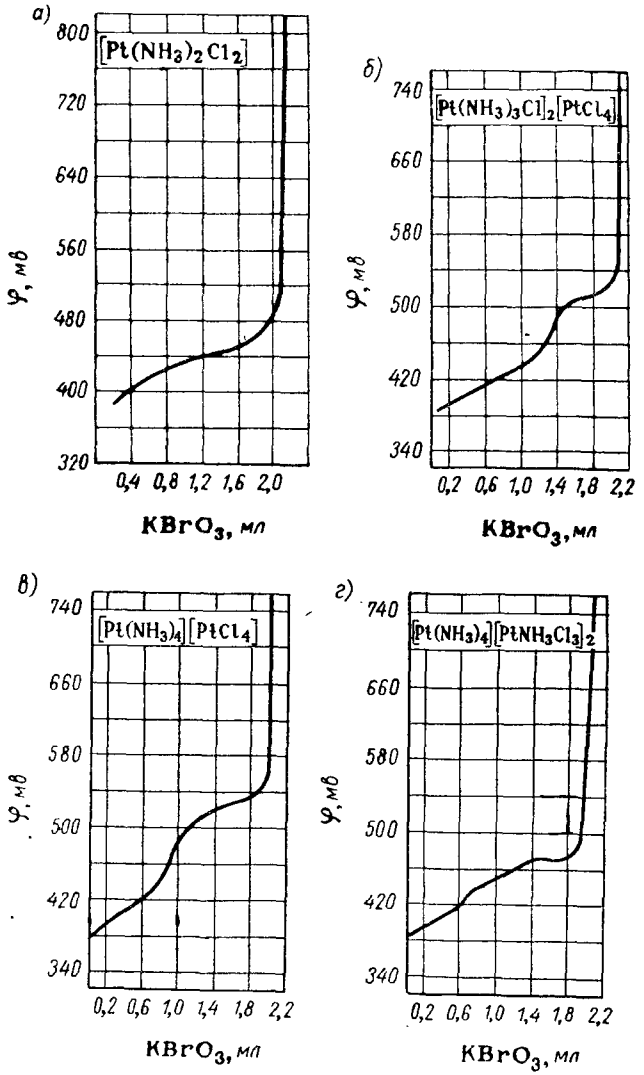


Рис. 51. Кривые потенциометрического титрования:
а — $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; *б* — $[Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$;
в — $[Pt(NH_3)_3Cl]_2\,[PtCl_4]$; *г* — $[Pt(NH_3)_4]\,[PtNH_3Cl_3]_2$.

платины в составе иона $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$, а третий и четвертый — окислению двух $C_2O_4^{2-}$-групп, опять-таки окисляющихся раздельно.

На кривой титрования $K_2[Pt(C_2O_4)_2]$ три скачка (Pt и две порознь окисляющиеся $C_2O_4^{2-}$-группы).

При потенциометрическом титровании $K_2[Pt(C_2O_4)Cl_2]$ отмечено два скачка (платина и $C_2O_4^{2-}$-группа). Наконец, для соли $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$ наблюдается только один скачок, отвечающий сумме платины и $C_2O_4^{2-}$-групп.

Во всех изученных системах, содержащих в составе комплекса ион Pt(II) и $C_2O_4^{2-}$ или $HC_2O_4^-$-группы, при соблюдении определенных условий имеет место дифференциальное окисление отдельных составных частей комплекса. При этом, в первую очередь, происходит окисление ионов Pt(II). Если в состав комплексного иона входят две $C_2O_4^{2-}$- или $HC_2O_4^-$-группы, то окисление их происходит раздельно.

Своеобразное явление ступенчатого окисления $C_2O_4^{2-}$- или $HC_2O_4^-$-групп, по-видимому, может быть объяснено с точки зрения закономерности *транс*-влияния. Действительно, мы знаем, что реакционная способность группы, находящейся в комплексном ядре, в очень сильной степени зависит от природы партнера, находящегося в *транс*-положении к данной группе. В недиссоциированной молекуле

$$\begin{bmatrix} HC_2O_4 & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & C_2O_4H \end{bmatrix}$$

или в ионе $[C_2O_4PtC_2O_4]^{2-}$ окисляемость обеих $HC_2O_4^-$- или $C_2O_4^{2-}$-групп должна быть совершенно одинаковой. Однако достаточно одной из этих групп (безразлично какой) претерпеть окисление и замениться каким-либо новым заместителем, чтобы это сразу сказалось на энергии связи, а следовательно, и на окисляемости противолежащей группы. Этим и может быть обусловлено появление на кривой титрования дополнительного скачка.

Не исключена также возможность, что окисление одной из $HC_2O_4^-$-групп сопровождается отрывом второй подобной группы, которая претерпевает окисление уже вне комплекса.

В последующие годы в лаборатории автора изучалось окисление оксалатных производных U(IV) (А. А. Гринберг и Г. И. Петржак [64]), а также Ti(III) (А. А. Гринберг и Л. В. Шихеева [65]). В частности, проводилось потенциометрическое титрование перманганатом калия в сернокислом растворе $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K[Ti(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. В обоих случаях на кривой титрования отмечаются два скачка, из которых первый отвечает окислению центрального иона, а второй — окончанию окисления оксалатных групп. Раздельного окисления оксалатных групп в этих случаях отмечено не было.

В лаборатории автора было изучено также потенциометрическое титрование системы, одновременно содержащей три восстановителя, а именно Fe^{2+}, $PtCl_4^{2-}$ и $IrCl_6^{3-}$. Еще А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным было найдено, что при потенциометрическом титровании такой системы $KMnO_4$ в сернокислой среде при комнатной температуре на кривой титрования получаются два скачка, из которых первый отвечает окислению Fe^{2+} в Fe^{3+}, а второй $IrCl_6^{3-}$ в $IrCl_6^{2-}$; $PtCl_4^{2-}$ при этом частично попадает в «железный», частично в «иридиевый» скачок.

Совместное нахождение Fe^{2+} и $PtCl_4^{2-}$ обусловлено близостью окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих систем, а частичное попадание $PtCl_4^{2-}$ в иридиевый скачок медленностью (при комнатной температуре) окисления иона $PtCl_4^{2-}$ ионом $IrCl_6^{2-}$. В последующей работе А. А. Гринберга, Е. А. Максимюка и Н. Б. Карпенко [66] было изучено распределение $PtCl_4^{2-}$ между «железным» и «иридиевым» скачками в зависимости от соотношения концентраций всех трех восстановителей.

Выше было указано на то, что на основе измерения потенциалов удалось разработать новый метод определения строения координационно-полимерных соединений двухвалентной платины. В дополнение к этому целесообразно указать, что в 1961 г. автором совместно с Г. А. Шагисултановой и Л. Е. Никольской [67] разработан еще один метод определения строения этих же соединений, основанный на использовании катионитов и анионитов. Принцип этого хроматографического метода ясен из приводимых примеров. Из свежеприготовленных растворов геометрических изомеров соединений состава $Pt(NH_3)_2Cl_2$ катиониты и аниониты почти не поглощают комплексов. Степень поглощения катионитами постепенно увеличивается по мере хода акватации и образования в растворе катионов.

Положение сильно изменяется при переходе к координационным полимерам. Так, из раствора $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ в H_2SO_4 как катионитом, так и анионитом поглощается около 50% всей платины исходного соединения, причем в обработанном катионитом растворе можно обнаружить и определить ион $PtCl_4^{2-}$, а в обработанном анионитом растворе — ион $[Pt(NH_3)_4]^{2}$. При растворении комплекса $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ катионитом поглощается около двух третей платины, содержащейся в комплексе, а в растворе остается ион $[PtCl_4]^{2-}$. Наоборот, при обработке соответствующего раствора анионитом поглощается около одной трети платины (ион $PtCl_4^{2-}$), а ионы $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ остаются в растворе. Этот же метод применим и к соединениям $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$, а также $[Pt(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$.

3. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ

В растворах комплексных соединений могут быть весьма разнообразные равновесия в зависимости от природы растворенного вещества.

Поскольку огромное множество комплексов относится к категории электролитов, их растворам прежде всего свойственны закономерности, управляющие равновесиями, характерными для электролитов. Комплексы, являющиеся сильными электролитами, подчинены тем же законам, что и простые сильные электролиты. Одним из подтверждений этого само по себе очевидного положения является тот факт, что не изменяющиеся в растворе комплексные соли в изменении молекулярной электропроводности с разведением ведут себя так же, как и простые соли, распадающиеся на то же число ионов [68]. Этот тип равновесий, который с точки зрения Аррениуса трактовался как равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, мы для краткости будем обозначать как *ионное равновесие*.

Мы не будем здесь касаться вопросов, связанных с применением к комплексным ионам учения об активности, поскольку в этом отношении комплексные ионы не характеризуются какой-либо особой спецификой по сравнению с так называемыми «простыми» ионами. Однако укажем на то, что в ряде случаев и для комплексных ионов удалось установить существование ионных пар, которые могут отчетливо сказываться как на термодинамических, так и на кинетических свойствах комплексных ионов. Мы имеем в виду продукты, образующиеся за счет электростатического взаимодействия заряженного комплексного иона, как такового, с противоположно заряженными ионами, находящимися в окружающей среде. Образование таких ионных пар за счет взаимодействия иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ с анионами Cl^-, Br^- и I^- было впервые доказано спектрофотометрическими измерениями Лингарда [69].

В табл. 39, заимствованной из книги Басоло и Пирсона [70], мы приводим значения констант равновесия

$$K_a = \frac{[\text{ионная пара } A^+, B^-]}{[A^+][B^-]}$$

Эти константы ассоциации характеризуют «стойкость» образующихся ассоциатов или ионных пар. Обратные значения $\frac{1}{K_a}$ являются константами нестойкости соответствующих ассоциатов.

Из табл. 39 можно видеть, что константы ассоциации иона $Co(NH_3)_6^{3+}$ резко возрастают при переходе от одновалентных анионов к двухвалентным.

Таблица 39

Константы ассоциации ионов при 25° С и термодинамические характеристики ассоциатов

Ионная пара	K_a	ΔH°, ккал/моль	ΔS°, энтропийные единицы
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, Cl^-	74	3,7	21
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, Br^-	46	2,1	15
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, I^-	17	1,6	11
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, N_3^-	20	—4,0	—7
$[CoEn_3]^{3+}$, Br^-	21	2,0	13
$[CoEn_3]^{3+}$, I^-	9	1,2	8
$[CoEn_3]^{3+}$, N_3^-	11	—5,2	—13
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, OH^-	71	...	...
$[CoEn_3]^{3+}$, OH^-	31	...	...
$[CoPn_3]^{3+}$, OH^-	19	...	...
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, SO_4^{2-}	$2{,}2 \cdot 10^3$	0,40	16,6
$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, SO_4^{2-}	$1{,}9 \cdot 10^3$	0	16,4
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $S_2O_3^{2-}$	$1{,}8 \cdot 10^3$	...	...
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, Cl^-	13	...	...
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, SCN^-	7	...	...

В табл. 40, по данным В. Е. Миронова,[71] даются значения констант устойчивости ассоциатов, образованных комплексными анионами с ионами щелочных металлов.

В связи с рассматриваемым вопросом уместно вспомнить, что уже в 1931 г. И. И. Черняев и С. И. Хорунженков[72] при измерении молекулярной электропроводности солей $[PtEn(NH_3)_3Cl]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $[PtEn(NH_3)_4](SO_4)_2 \cdot H_2O$ нашли, что комбинация $[PtEn(NH_3)_4](SO_4)$ или $[PtEn(NH_3)_3Cl]SO_4$ в отличие от комбинации типа $[PtEn(NH_3)_4](NO_3)_4$ в гораздо меньшей степени диссоциирует на ионы. Очевидно, что существующие в растворах в значительных количествах ассоциаты типа $Co(NH_3)_6^{3+}$, SO_4^{2-} или (еще в гораздо большей степени) $Pt(NH_3)_6^{4+}$, SO_4^{2-} должны обладать определенной структурой. В главе X будут рассмотрены некоторые следствия образования подобных ассоциатов.

Кроме ионного равновесия, для растворов комплексов характерно наличие обменных равновесий типа $[MeA] + B \rightleftarrows [MeB] + A$. Чрезвычайно важным частным случаем *обменных* равновесий являются *сольватационные* равновесия типа:

$$[MeNH_3] + H_2O \rightleftarrows [MeH_2O] + NH_3$$

или

$$[MeX] + H_2O \rightleftarrows [MeH_2O] + X$$

Таблица 40

Константы устойчивости ионных пар $Me'(H_2O)_xMeCl_n$ *в n молярных растворах* (Li, Me') (ClO_4^-, Cl^-) *при 25° С*

Комплексные анионы	Константы устойчивости при Me', представленном катионами				Значения n или среда	Метод определения
	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+		
$TlCl_2^-$	0,10	0,14	—	0,22	4	Э. д. с.
	0,08	0,15	0,20	0,25	4	Растворимость
	—	0,15	—	—	4	Полярографический
$PbCl_4^{2-}$	0,73	2,08	2,84	3,40	4	Э. д. с.
	0,72	2,07	2,61	3,14	3	Э. д. с.
	0,14	0,23	—	1,03	3 при $[H^+] = 1$ *г-ион/л*	Э. д. с.
$BiCl_6^{3-}$	0,55	1,55	2,0	2,5	3	Э. д. с.
$ZnCl_4^{2-}$	0,40	1,0	—	—	4	Э. д. с.
$CdCl_4^{2-}$	0,50	1,35	1,80	2,25	4	Э. д. с.
$HgCl_4^{2-}$	0,78	1,50	2,0	—	0,1 *M* Me'_2HgCl_4	pH
$PbCl_3^-$	0,10	0,53	0,71	0,88	4	Э. д. с.

Для неводных растворителей роль H_2O может играть молекула соответствующего растворителя. Сольватационное равновесие стало быть обусловлено заменой координированных групп, содержащихся в исходном комплексе, молекулами растворителя. Поскольку в исходном комплексе содержится не одна координированная группа, а несколько, может возникнуть соответствующее число равновесий.

Так, в водном растворе $K_2[PtCl_4]$ теоретически можно ожидать, кроме ионного равновесия согласно схеме

$$K_2[PtCl_4] \rightleftarrows 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$$

наличия сольватационных равновесий типа:

а) $[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$
б) $[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)_2]^0 + Cl^-$
в) $[PtCl_2(H_2O)_2]^0 + H_2O \rightleftarrows [PtCl(H_2O)_3]^+ + Cl^-$
г) $[PtCl(H_2O)_3]^+ + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$

В конечном итоге подобные обменные процессы с растворителем должны привести к возникновению хотя бы неизмеримо малых количеств гидратированных простых ионов соответствующего металла, а также к появлению в растворе следов «вымытых» из комплекса координированных групп.

Как следует из данных, приведенных в разделе о кислотных и основных свойствах комплексов, в тех случаях, когда находящаяся внутри комплекса координированная группа представляет собой способную к диссоциации протонсодержащую молекулу типа RH или же остаток R, способный к присоединению протона (протонов), сольватационное равновесие может быть осложнено равновесием кислотно-основного типа.

Так, в случае уже известного нам водного раствора $K_2[PtCl_4]$ сольватационным равновесиям типа а), б), в) и г) (см. выше) соответствуют кислотно-основные равновесия:

б′) $[PtCl_3H_2O]^- \rightleftarrows [PtCl_3OH]^{2-} + H^+$

в′) $[PtCl_2(H_2O)_2]^0 \rightleftarrows [PtCl_2(H_2O)(OH)]^- + H^+$

$\downarrow\uparrow$

$[PtCl_2(OH)_2]^{2-} + H^+$

г′) $[PtCl(H_2O)_3]^+ \rightleftarrows [PtCl(H_2O)_2(OH)]^0 + H^+$

$\downarrow\uparrow$

$[PtCl(H_2O)(OH)_2]^- + H^+$

$\downarrow\uparrow$

$[PtCl(OH)_3]^{2-} + H^+$

д′) $[Pt(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Pt(H_2O)_3(OH)]^+ + H^+$

$\downarrow\uparrow$

$[Pt(H_2O)_2(OH)_2]^0 + H^+$

$\uparrow\downarrow$

$[Pt(H_2O)(OH)_3]^- + H^+$

$\downarrow\uparrow$

$[Pt(OH)_4]^{2-} + H^+$

Совершенно понятно, что в общем случае относительно более резко выраженной должна быть ступень сольватационного равновесия, отвечающая *отщеплению* первого из координированных лигандов, а также соответствующая ступень кислотно-основного равновесия.

Дальнейшие последовательные ступени должны быть выражены в прогрессивно-ослабевающей степени.

То обстоятельство, что эти теоретически обязательные равновесия действительно имеют место, доказывается на опыте явлением нарастания молекулярной электропроводности во времени, а также, например, тем, что растворы $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и т. п. показывают кислую реакцию и могут титроваться щелочами (при нагревании).

Подобные равновесия для хлоропроизводных металлов платиновой группы детально изучались Н. К. Пшеницыным и С. И. Гинзбург [73]. На стр. 446 будут приведены экспериментально определенные значения констант равновесия для некоторых производных Pt(II).

В настоящее время уже накоплен очень большой экспериментальный материал по константам сольватационных равновесий, а также по константам скорости реакций акватации и реакций обратного вступления первоначально координированного лиганда в комплекс.

Очень важным частным случаем обменных равновесий являются реакции, при которых первоначально координированный во внутренней сфере заместитель (лиганд) обменивается на идентичные группы, находящиеся в растворе в свободном виде.

Очень существенным является вопрос о скорости установления обменных и, в частности, сольватационных равновесий. Этот вопрос имеет очень большое значение для выбора метода изучения соответствующих равновесий. В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, которые устанавливаются практически моментально, обменные и, в частности, сольватационные равновесия у инертных комплексов устанавливаются во времени, и кинетика достижения равновесия, вообще говоря, не стоит в простой зависимости от термодинамической прочности комплекса. Правда, для малопрочных комплексов равновесия, как правило, устанавливаются быстро, но для производных платины, иридия и кобальта (III) скорость установления равновесий значительно меньше и зависит от многих факторов. Иногда равновесие может вообще не устанавливаться за очень большие промежутки времени без применения катализаторов.

Согласно данным Я. Бьеррума[74], ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ термодинамически устойчив при 30° С только в растворах, содержащих аммиак в концентрации не ниже 10^{-5} (в 2 н. растворе NH_4NO_3). При меньшем содержании аммиака, а следовательно, и в водных растворах, к которым аммиак вообще не добавлен, ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является метастабильным. Однако, как показывает опыт, инертность этого метастабильного состояния настолько велика, что она обеспечивает не только возможность выделения кобальтигексамминов из раствора в виде твердых соединений, но также практическую неразлагаемость этих соединений при действии щелочей (на холоду) или сильных кислот.

Отметим здесь же (далее это будет рассмотрено подробнее), что кислотно-основные равновесия в растворах комплексов могут в свою очередь осложняться процессами образования многоядерных комплексов с «оловыми» (стр. 438) или кислородными мостиками.

Вопросы кинетики и механизма установления разнообразных равновесий в растворах комплексов будут рассмотрены в главе X.

Если речь идет об обменных равновесиях типа

$$[MeA] + \overset{*}{A} \rightleftarrows [Me\overset{*}{A}] + A$$

т. е. о процессах, в которых первоначально координированный лиганд A обменивается на идентичный лиганд, первоначально находив-

шийся в растворе (подобные реакции изучаются с применением меченых атомов), то состояние равновесия, характеризуемое распределением меченого изотопа между комплексом и окружающим раствором, определяется соотношением весовых количеств лиганда A в составе комплекса и в окружающей среде. Такое положение сохраняется и в тех случаях, если комплекс содержит n координированных частиц A и скорость обмена каждой из этих частиц практически одинакова (так называемый закон простого обмена).

Если пренебречь очень небольшим различием химических свойств отдельных изотопов одного и того же элемента, то можно считать все частицы лиганда A идентичными, и, следовательно, процесс замены координированного лиганда A на внешний лиганд A (и наоборот) сам по себе не сопровождается энтальпийным эффектом. Однако он должен быть сопряжен с некоторым изменением энтропии системы. Более подробно вопросы изотопного обмена лигандов будут рассмотрены в главе X.

Что касается констант обменных равновесий для процессов типа $[MeA]+B \rightleftarrows [MeB]+A$, то их величины определяются соотношением тенденций A и B к комплексообразованию с данным центральным ионом. Под тенденцией к комплексообразованию будем разуметь величину прочности образуемой связи в смысле распада на ион металла-комплексообразователя и соответствующие лиганды. Эту величину не следует путать с термической прочностью, относящейся к распаду на нейтральные (незаряженные) составные части. Если взять в качестве конкретного примера PtI_2, то прочность в смысле распада на ионы связана с процессом:

$$PtI_2 \rightleftarrows Pt^{2+} + 2I^-$$

а термическая прочность характеризуется уравнением:

$$PtI_2 \rightleftarrows Pt^0 + I_2$$

Чем связь ковалентнее, тем второй тип распада более затруднен и менее вероятен.

В условиях раствора тенденция к комплексообразованию в указанном смысле может быть количественно охарактеризована величиной изменения свободной энергии (изобарного потенциала) в процессе образования сольватированного (гидратированного) комплексного иона из сольватированного (гидратированного) центрального иона и сольватированных (гидратированных) лигандов. Величина изменения свободной энергии очень просто связана с термодинамическими значениями констант нестойкости (см. ниже).

В связи с сольватационными равновесиями надлежит рассмотреть явления так называемой вторичной диссоциации комплексов. Это явление, имеющее большое теоретическое и практическое значение, часто рассматривается вне связи с сольватационными процессами. В качестве примера вторичной диссоциации комплексного иона можно привести реакцию:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

или

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

Разумеется, на самом деле свободные ионы металла являются в той или иной степени гидратированными. Если мы имеем возможность тем или иным методом определить равновесную концентрацию свободного иона металла и равновесную концентрацию лиганда, зная в то же время равновесную концентрацию комплексного иона, то мы в состоянии найти численную величину константы равновесия, отвечающего распаду комплекса на составные части. Такие константы, отражающие приложимость к процессам диссоциации или образования комплексов, закона действующих масс, со времен Абегга, Бодлэндера и Нильса Бьеррума (работы начала XX в.) обычно называют константами нестойкости или неустойчивости. В числителе соответствующего выражения стоят концентрации (точнее, активности) продуктов распада, а в знаменателе — концентрации (активности) неизмененного комплекса.

При перемене местами выражений в числителе и знаменателе мы вместо констант нестойкости или неустойчивости будем иметь значения констант стойкости или устойчивости. Тем самым выражения для констант нестойкости и стойкости связаны соотношением $K_{ст} = \frac{1}{K_{нест}}$ или $K_{нест} = K_{ст}^{-1}$. Пожалуй, ни в одной области химии комплексных соединений за последние два десятилетия не было сделано столь большого числа работ, как в области количественного изучения процессов образования и распада комплексов в растворах.

Значения констант нестойкости (или стойкости) могут быть найдены при использовании различных физико-химических методов, например потенциометрическим путем, оптическими методами, методом растворимости, распределения и т. п.

В качестве иллюстрации применения потенциометрического метода рассмотрим его приложение для определения константы нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, т. е. величины

$$K = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag\,(NH_3)_2^+]}.$$

Для этого приготовляют раствор $AgNO_3$ в аммиаке (концентрации обоих веществ тем самым известны) и затем измеряют электродвижущую силу E концентрационной цепи

$$Ag \mid \text{раствор}\,[Ag\,(NH_3)_2]\,NO_3 \,\|\, 0{,}1\ \text{н.}\ AgNO_3 \mid Ag$$

$$E = 0{,}0002\,T \lg \frac{[Ag^+]}{[X]}$$

где [X] — искомая концентрация ионов серебра в растворе комплекса, а $[Ag^+]$ — концентрация ионов серебра в 0,1 н. растворе $AgNO_3$, т. е. $0{,}1\alpha$. Для получения достаточно точного значения K нужно определить величину α (степень диссоциации), а также элиминировать диффузионный потенциал.

В приведенном примере был применен серебряный электрод. Возможно также определить в растворе комплекса равновесную концентрацию аммиака (с помощью стеклянного электрода) и таким образом прийти к вычислению величины K.

Идея метода определения K по измерению растворимости уясняется из следующих рассуждений: берется раствор $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, концентрация которого как в отношении комплекса, так и в отношении NH_3 известна. К этому раствору добавляется раствор NaCl определенной концентрации. Допустим, что при смешении этих растворов выпадает осадок AgCl. Произведение растворимости AgCl составляет $1{,}2 \cdot 10^{-10}$. Выпадение осадка означает, что концентрация ионов серебра в растворе не меньше чем $\frac{1{,}2 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]}$.

В следующих опытах мы постепенно снижаем концентрацию раствора хлорида до достижения такого положения, при котором осадок AgCl уже не выпадает. Определив таким образом $[Cl^-]$, из произведения растворимости находим $[Ag^+]$, а так как концентрации $[Ag(NH_3)_2]^+$ и NH_3 известны, то находим и K.

Однако на практике такой метод неудобен из-за явлений пересыщения. Поэтому предпочитают находить точное значение $[Ag^+]$, а затем и константы не путем определения порога осаждаемости AgCl, а наоборот, путем определения растворимости AgCl, AgBr и других соединений в растворах аммиака строго определенной концентрации.

Приводим данные определения константы нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, полученные разными авторами с помощью различных методов:

$7{,}17 \cdot 10^{-8}$ (по растворимости AgCl при 25° C)

$7{,}88 \cdot 10^{-8}$ (серебряный электрод, 25° C)

$7{,}23 \cdot 10^{-8}$ (стеклянный электрод, 25° C)

Принимая во внимание, что вторая цифра была определена без учета диффузионного потенциала, согласие данных следует считать удовлетворительным.

Упомянутыми способами определяются значения констант нестойкости, отвечающие *полному* распаду комплекса с освобождением центрального иона. Однако это так называемые «концентрационные» константы, значения которых могут несколько изменяться с учетом того обстоятельства, что закон действия масс строго приложим лишь при замене концентраций активностями и, в частности, потому, что активность воды не остается строго постоянной в условиях варьирования состава изучаемого раствора.

Для того чтобы перейти от «концентрационных» констант к термодинамическим, обычно проводят соответствующие измерения (например, потенциометрические) не в чистых разбавленных растворах, содержащих исследуемый комплекс (или его компоненты), а на так называемом «ионном фоне», т. е. в присутствии избытка «инертного» электролита, обеспечивающего сохранение постоянной ионной силы.

В качестве «инертных» электролитов часто пользуются перхлоратом натрия, перхлоратом лития, нитратом натрия или некоторыми другими бинарными солями щелочных металлов, анион которых мало склонен к вхождению во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Надо признать, что понятие «инертный» электролит является в известной степени условным, и в последнее время постепенно накапливаются данные, свидетельствующие о том, что одно и то же формальное значение ионной силы, создаваемое различными «инертными» электролитами, может иногда несколько различно сказываться на количественных характеристиках комплексообразования, определяемых из опыта.

Если пока отвлечься от этого осложнения, роль которого будет уточнена дальнейшими исследованиями, то полученные на ионном фоне значения констант далее экстраполируются на ионную силу, равную нулю, и таким образом приходят к «термодинамическим» константам.

Термодинамические константы стойкости связаны с изменением свободной энергии (изобарного потенциала) образования сольватированного комплексного иона из сольватированных продуктов его вторичной диссоциации известным выражением

$$-\Delta F = RT \ln K$$

где ΔF — изменение свободной энергии, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, K — термодинамическая константа стойкости комплекса.

Если располагать данными относительно температурной зависимости константы стойкости, то из выражений

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \ln K = \frac{-\Delta F}{RT} \text{ и } -\Delta F = T\Delta S - \Delta H$$

где ΔH — изменение энтальпии, а ΔS — изменение энтропии системы, можно найти энтальпийную и энтропийную составляющие изменения свободной энергии образования комплекса.

Относительно наиболее надежных способов расчета этих величин, исходя из экспериментальных данных, мы сошлемся на статью

Ф. Россотти[75] в книге «Современная химия координационных соединений». Там же можно найти сравнительную оценку способов перехода от концентрационных к термодинамическим константам.

Выше шла речь об общих или тотальных константах нестойкости (стойкости), отвечающих полному распаду (образованию) комплекса на свободный ион и лиганды. Однако на самом деле вторичная диссоциация комплексных ионов протекает *ступенчато* наподобие диссоциации многоосновных кислот. В отдельных редких случаях (например, в случае иона $[HgCl_4]^{2-}$) значения констант, отвечающих разным ступеням диссоциации, были известны уже давно, однако систематические исследования в этом направлении стали производиться только в последнее время. Ступенчатая диссоциация ацидокомплексов изучалась А. К. Бабко[76] и его сотрудниками, а ступенчатая диссоциация аммиакатов и аминатов, главным образом, Бьеррумом. Бабко определил, например, значения последовательных констант диссоциации для феррироданидного комплекса:

$$k_1=\frac{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]}=5\cdot 10^{-3}$$

$$k_2=\frac{[FeSCN^{2+}]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)_2^+]}=1\cdot 10^{-2}$$

$$k_3=\frac{[Fe(SCN)_2^+]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)_3]}=4\cdot 10^{-2}$$

$$k_4=\frac{[Fe(SCN)_3]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)_4^-]}=0{,}2$$

$$k_5=\frac{[Fe(SCN)_4^-]\,[SCN^-]}{[Fe(SCN)_5^{2-}]}=0{,}95$$

Относительно исследований Бьеррума речь уже шла в главе I. Там было указано, каким образом этот автор определял число молекул $\bar{n}$ аммиака или амина, в среднем связанное одним атомом металла-комплексообразователя. Однако в общем случае в растворе присутствует не один только тип комплексного иона, а несколько.

Если пользоваться значениями констант стойкости (в числителе — концентрация распадающегося вещества, а в знаменателе — концентрации продуктов распада), то находимое на опыте среднее значение $\bar{n}$ связано с концентрацией лиганда и константами стойкости, отвечающими отдельным ступеням, выражением

$$\bar{n}=\frac{k_1[A]+2k_1k_2[A]^2+\ldots+Nk_1k_2\ldots k_N[A]^N}{1+k_1[A]+k_1k_2[A]^2+\ldots+k_1k_2\ldots k_N[A]^N}$$

где [A] — концентрация лиганда, N — общее число молекул лиганда, которое может присоединиться к атому металла в условиях опыта, k_1, k_2 . . . k_N — константы стойкости, отвечающие ступеням диссоциации, причем k_1 отвечает присоединению первой молекулы лиганда к центральному атому (или отщеплению последней), а k_N — соответственно, наоборот. Найдя на опыте и выразив графически зависимость $\bar{n}$ от [A], можно, взяв не менее N точек, составить N линейных уравнений с N неизвестными и тем самым найти значения последовательных констант.

Я. Бьеррум, разработавший общий метод изучения ступенчатых равновесий в растворах, называет только что приведенное выражение функцией образования системы (The formation function).

Если обозначить центральный ион символом Me, а лиганд буквой L, то ступенчатые равновесия образования могут быть написаны, как

$$Me+L \rightleftarrows MeL$$
$$MeL+L \rightleftarrows MeL_2$$
$$MeL_2+L \rightleftarrows MeL_3$$
. . . . . .
$$MeL_{N-1}+L \rightleftarrows MeL_N$$

а последовательные константы стойкости, как:

$$k_1=\frac{[MeL]}{[Me]\,[L]}$$
$$k_2=\frac{[MeL_2]}{[MeL]\,[L]}$$
. . . . . .
. . . . . .
$$k_N=\frac{[MeL_N]}{[MeL_{N-1}]\,[L]}$$

Как было показано еще Вегшейдером и Адамсом[77], при отсутствии какого-либо специального взаимодействия между реагирующими частицами, отношение между последовательными константами должно определяться только статистическим эффектом. Иными словами

$$\frac{k_n}{k_{n+1}}=\frac{n+1}{n}\cdot\frac{N-n+1}{N-n}$$

где N — максимальное координационное число, а n — число уже присоединенных частиц. Это выражение означает, что отношение последовательных констант обратно пропорционально числу уже присоединенных частиц и прямо пропорционально числу еще незанятых координационных мест.

В большинстве случаев отношение последовательных констант превышает то, которое определяется только статистическим эффектом.

Анализируя математически отношение между последовательными константами, Бьеррум принимает, что в общем случае:

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = \frac{n+1}{n} \cdot \frac{N-n+1}{N-n} \cdot x^2$$

где x — «фактор рассеяния».

Если рассмотреть случай с $N = 2$ (максимальное координационное число равно двум), то

$$\frac{k_1}{k_2} = 4x^2$$

Далее, целесообразно ввести понятие об «усредненной» константе стойкости, определяемой выражением $k = \sqrt{k_1 k_2}$, и выразить k_1 и k_2 через k.

Получаем, что $k_1 = 2kx$, а

$$k_2 = \frac{k}{2x}$$

Эти значения k_1 и k_2 можно подставить в уравнение функции образования системы.

Соответственно имеем

$$\bar{n} = \frac{2kx\,[A] + 2k^2\,[A]^2}{1 + 2kx\,[A] + k^2\,[A]^2}$$

при $\bar{n} = 1$ это выражение превращается в

$$1 = k^2\,[A]^2 \text{ или } k = \frac{1}{[A]}$$

Таким образом, усредненная константа стойкости равна единице, деленной на концентрацию свободного лиганда при $\frac{n}{N} = 0{,}5$, т. е. при «степени образования», равной половине. Значение усредненной константы может быть найдено непосредственно из графика, в котором величина $\bar{n}$ нанесена против $\frac{1}{[A]}$. На практике чаще наносят $\bar{n}$ против $\lg \frac{1}{[A]}$ или p[A]. Однако для нахождения отдельных ступенчатых констант надо еще найти величину x^2 или элиминировать ее. Второе можно сделать, если x велико по сравнению с $k_1[A]$ или $k_2[A]$. При выполнении этого условия можно найти k_1 и k_2 из графика, в котором $\bar{n}$ нанесено против $\lg \frac{1}{[A]}$ или p[A]. k_1 будет найдено при $\bar{n} = 0{,}5$, k_2 — при $\bar{n} = 1{,}5$, а k_n — при $\bar{n} = n - 0{,}5$. Однако, если условие относительно величины x не выполнено, то в соответствующих точках кривой образования можно найти не точные, а

лишь приблизительные значения констант, нуждающиеся в дальнейшем уточнении. Относительно применяемых для этого способов сошлемся на соответствующую литературу.

Прежде чем перейти к рассмотрению других методов изучения ступенчатых равновесий комплексообразования в растворах, еще раз кратко остановимся на применяемых обозначениях. Ступенчатые константы стойкости (образования) обычно обозначаются буквами k_1, k_2 ... k_N, где k_1 отвечает присоединению первой частицы лиганда к свободному центральному иону, k_2 — второй и т. д.

Ступенчатые константы нестойкости целесообразно обозначать теми же символами с показателем минус единица, т. е. k_1^{-1}, k_2^{-1} ... k_N^{-1}. При этом последовательность констант сохраняется. Так, если взять для примера ион $PtCl_4^{2-}$, то нумерация констант стойкости и нестойкости имеет место в соответствии с выражениями:

$$k_1 = \frac{[Pt(H_2O)_3Cl]^+}{[Pt(H_2O)_4^{2+}]\,[Cl^-]} \qquad k_2 = \frac{[Pt(H_2O)_2Cl_2]}{[Pt(H_2O)_3Cl^+]\,[Cl^-]}$$

$$k_3 = \frac{[Pt(H_2O)Cl_3^-]}{[Pt(H_2O)_2Cl_2]\,[Cl^-]} \qquad k_4 = \frac{[PtCl_4^{2-}]}{[Pt(H_2O)Cl_3^-]\,[Cl^-]}$$

$$k_1^{-1} = \frac{[Pt(H_2O)_4^{2+}]\,[Cl^-]}{[Pt(H_2O)_3Cl^+]} \qquad k_2^{-1} = \frac{[Pt(H_2O)_3Cl^+]\,[Cl^-]}{[Pt(H_2O)_2Cl_2]}$$

$$k_3^{-1} = \frac{[Pt(H_2O)_2Cl_2]\,[Cl^-]}{[Pt(H_2O)Cl_3^-]} \qquad k_4^{-1} = \frac{[Pt(H_2O)Cl_3^-]\,[Cl^-]}{[PtCl_4^{2-}]}$$

Общая или тотальная константа стойкости:

$$K_{общ} = k_1 k_2 \ldots k_N$$

Соответственно, общая или тотальная константа нестойкости

$$K_{общ}^{-1} = k_1^{-1} k_2^{-1} \ldots k_N^{-1}$$

В литературе довольно широко используются также так называемые кумулятивные константы, обозначаемые символом β_n. В общем случае кумулятивная константа β представляет собой произведение всех или нескольких ступенчатых констант.

Так,

$$K_{общ} = k_1 k_2 k_3 \ldots k_N = \beta_N$$

Первую ступенчатую константу стойкости (образования) можно обозначить или как k_1 или как β_1; $\beta_2 = k_1 k_2$, $\beta_3 = k_1 k_2 k_3$ и т. д. Соответственно, кумулятивные константы нестойкости обозначаются символом β_n^{-1}.

Как видно из изложенного выше, отщеплению первого иона хлора из *готового* иона $[PtCl_4]^{2-}$ отвечает константа нестойкости k_4^{-1}.

Б. В. Птицын [78], исходя из соображений аналогии между ступенчатой диссоциацией кислот и комплексов, предлагал другую нумерацию констант нестойкости. Так, он считал более логичным обозначать константу нестойкости, отвечающую отщеплению первого иона хлора из иона $[PtCl_4]^{2-}$ через k_1, а последнего (четвертого) через k_4. Однако эта точка зрения нашла мало сторонников в силу ряда причин практического удобства. Позиция Б. В. Птицына основывается на определении констант нестойкости комплексов, выделенных в твердом состоянии с помощью препаративного метода, и в недостаточной степени учитывает специфику нахождения констант стойкости (образования) при исследовании комплексообразования в растворах. Действительно, представим себе, что исследуется комплексообразование в растворе между ионом Me и лигандами X.

Первый акт подобного комплексообразования состоит в присоединении одного лиганда X к иону Me. Этому процессу соответствует константа образования (стойкости):

$$k = \frac{[MeX]}{[Me][X]}$$

Наиболее естественно принять при k индекс, равный единице, и считать $k = k_1$.

Если исходить из предложения Б. В. Птицына, то мы должны были бы либо принять разную нумерацию для констант стойкости и нестойкости, либо выбрать индекс для k, заранее зная общее число лигандов, которое в конечном итоге способно присоединиться к иону Me.

Первое явно нецелесообразно, а второе далеко не всегда известно на основании данных препаративного метода. Так, за последние годы стало известно, что ионы $[Ni(CN)_4]^{2-}$ или $[PdCl_4]^{2-}$ могут в растворах присоединять дополнительные лиганды за счет повышения координационного числа металла-комплексообразователя.

Между тем, если бы стали нумеровать константы нестойкости, считая первой константу, отвечающую отщеплению первого иона CN^- от иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$, то обнаружение комплекса $[Ni(CN)_5]^{3-}$ сразу же потребовало бы изменения нумерации всех последовательных констант.

Кроме сказанного, надо еще заметить, что аналогия между ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и комплексов не всегда является полной. При ступенчатой диссоциации кислот каждая следующая ступень отвечает более прочной связи отщепляемого протона за счет электростатического эффекта, но при ступенчатой диссоциации комплексов бывают случаи, когда константа стойкости $k_{n+1} > k_n$. Об этих случаях мы несколько подробнее скажем ниже.

Надо сказать, что основная идея Бьеррума относительно того, что комплексообразование в общем случае идет строго ступенчато, подтверждается всей совокупностью исследований, проведенных до настоящего времени. Были высказаны соображения относительно того, что отдельные члены ряда ступенчатых равновесий могут выпадать (Вормсер [79]).

В действительности, концентрации комплексных ионов, отвечающих отдельным ступеням комплексообразования, могут иногда претерпевать изменения за счет процессов диспропорционирования, но эти осложняющие обстоятельства не могут поколебать сам принцип ступенчатости комплексообразования.

Для определения констант устойчивости комплексов при ступенчатом комплексообразовании очень часто пользуются методом Ледена [80]. В то время как для нахождения констант устойчивости по методу Бьеррума экспериментально определяется концентрация свободных лигандов, метод Ледена основан на измерении концентрации свободных ионов металла. Эти измерения обычно проводятся потенциометрически с применением подходящих концентрационных цепей.

На основании экспериментальных данных вычисляется функция

$$F_1 = \frac{c_м - [Me]}{[Me][A]}$$

где $c_м$ — общая концентрация металла в растворе, а [Me] и [A] — соответственно равновесные концентрации ионов металла и лигандов.

Указанная функция связана с константами устойчивости последовательно образующихся комплексов соотношением

$$F_1 = \beta_1 + \beta_2[A] + \beta_3[A]^2 + \ldots + \beta_N[A]^{N-1} \quad (1)$$

где β_1, β_2, β_3 . . . . β_N — кумулятивные константы устойчивости, а N — максимальное координационное число.

При [A] = 0 функция F_1 равна величине β_1. Практически константа β_1 находится графической экстраполяцией функции $F_1 = f([A])$ к [A] = 0 как отрезок оси ординат.

Для определения константы β_2 находится функция $F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[A]}$. Эта функция может быть выражена через константы устойчивости следующим образом:

$$F_2 = \beta_2 + \beta_3[A] + \ldots + \beta_N[A]^{N-2}$$

Построение графика зависимости F_2 от [A] и экстраполяция его к [A] = 0 дают возможность определить значение β_2. Аналогичным путем могут быть найдены константы β_3, β_4 и т. д.

На рис. 52 приведен пример определения констант устойчивости комплексов свинца, заимствованный из работы В. Е. Миронова, Ф. Я. Кульба и В. А. Федорова [81]. Определение функций F_1, F_2 и т. д. производилось на основании данных потенциометрического титрования растворов перхлората свинца раствором, содержащим ионы NO_3^- в присутствии большого избытка нейтральной соли (3M $LiClO_4$).

Следует отметить, что вместо метода графической экстраполяции константы устойчивости могут быть также найдены путем решения системы уравнений типа (1) с помощью теории определителей.

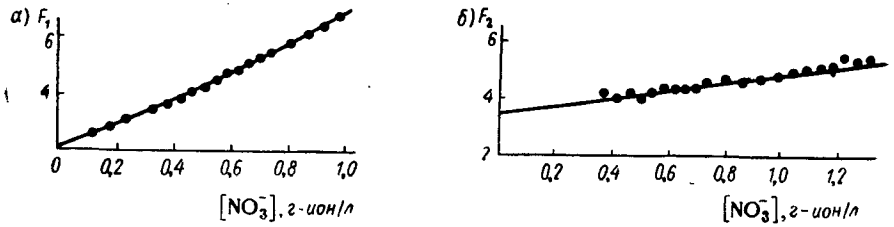


Рис. 52. Графическая экстраполяция функций F_1 и F_2 для нахождения констант устойчивости $Pb(NO_3)^+$ и $Pb(NO_3)_2^0$.

В тех случаях, когда равновесные концентрации ионов металла или лиганда не могут быть определены непосредственно, для потенциометрического исследования системы применяется метод Фронеуса [82]. Для этого в исследуемую систему вводится вспомогательный лиганд, тенденция к комплексообразованию которого выше, чем у исследуемого, и концентрация которого может быть определена экспериментально. На основании данных определения равновесной концентрации вспомогательного лиганда в растворах с различными общими концентрациями металла и обоих лигандов могут быть найдены константы устойчивости исследуемых комплексов. Так, при использовании в качестве вспомогательного лиганда иона CH_3COO^- было изучено комплексообразование Cu(II) с SO_4^{2-}, U(VI) с SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, NO_3^- и в ряде других систем.

Метод Фронеуса основан на смещении равновесия комплексообразования за счет внесения в систему дополнительного лиганда. Известны и находят практическое применение и другие формы смещения равновесия комплексообразования. Так, Б. В. Птицын и Л. И. Виноградова [83] определяли константы нестойкости ферриоксалатных (а также уранилоксалатных комплексов), изучая смещение равновесия в системах типа

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightleftarrows [Fe(C_2O_4)_2]^- + C_2O_4^{2-}$$

за счет добавления ионов водорода или серебра *. Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с данными, найденными другими методами.

Метод Б. В. Птицына был успешно применен А. А. Гринбергом с сотрудниками для определения констант нестойкости, отвечающих отщеплению одного иона $C_2O_4^{2-}$ от комплексных ионов $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$ (совместно с Г. И. Петржак [84]), $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ (совместно с В. И. Астапович [85]) и $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$ (совместно с Л. В. Шихеевой [86]). В этих работах равновесная концентрация иона $C_2O_4^{2-}$ определялась посредством потенциометрического титрования соляной кислотой или с помощью оксалато-серебряного электрода.

Рассмотренные выше предложенные скандинавскими учеными общие методы нахождения констант нестойкости на основании измерения равновесных концентраций лиганда, центрального иона или одного из образующихся в системе комплексов принципиально приложимы для обработки данных, полученных при помощи разнообразных экспериментальных методик. Так, метод Бьеррума, в котором определяется равновесная концентрация свободного лиганда и величина $\bar{n}$, был первоначально разработан применительно к потенциометрической методике. Однако в дальнейшем было показано, что при соблюдении определенных условий по методу Бьеррума можно обрабатывать также и данные спектрофотометрических измерений.

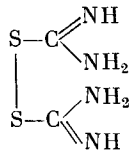
В литературе можно найти множество примеров нахождения величин констант стойкости (или нестойкости) при использовании метода распределения, полярографического метода, метода растворимости, метода ионного обмена и др. В качестве примера систем, изучавшихся по методу распределения между водной и органической фазой, можно упомянуть исследованные Ридбергом [87] системы $Th(NO_3)_4$ — ацетилацетон и $UO_2(ClO_4)_2$ — ацетилацетон, многочисленные системы, изученные Дирссеном [88], систему $Th(NO_3)_x^{4-x}$, изученную Фоминым и Сигида [89] и др.

Очень ценными являются работы школы Н. П. Комаря [90], который детально изучал равновесия в ряде систем, используя как спектрофотометрический метод сам по себе, так и в комбинации с методом распределения. Н. П. Комарь в своих исследованиях обращает особое внимание на осложнения, возникающие в изучаемых системах за счет гидролитических процессов. Он же был в числе пионеров в области применения для расчета констант нестойкости способа наименьших квадратов. Этот способ был широко использован Ридбергом с применением электронно-вычислительных машин.

* В приведенном схематическом уравнении для краткости опущены молекулы воды, вставшие на место ушедшего из внутренней сферы иона $C_2O_4^{2-}$.

Интересный метод нахождения ступенчатых констант комплексообразования, исходя из данных спектрофотометрических измерений, предложен К. Б. Яцимирским [91]. Ионнообменный метод применялся для изучения равновесий комплексообразования и нахождения констант нестойкости (стойкости) в работах Шуберта [92], Фронеуса [93] и В. И. Парамоновой [94].

В самое последнее время В. М. Шульман и Т. В. Крамарева [95] для нахождения значений констант нестойкости комплексов кадмия и цинка с тиомочевиной предложили метод измерения о-в потенциалов системы лиганд — окисленная форма лиганда. Лигандом в изученных системах является тиомочевина, а продуктом ее окисления димер



Поскольку система лиганд — окисленная форма лиганда является в данном случае обратимой системой, можно, измеряя редокс-потенциалы растворов, содержащих заданную концентрацию окисленной формы лиганда, найти концентрацию свободной (некоординированной) тиомочевины, а затем и константы нестойкости.

До сих пор речь шла о равновесиях в растворах одноядерных комплексов. Однако систематические исследования школы Силлена [96] показали, что весьма часто приходится иметь дело с многоядерными комплексами. Это явление в особенности характерно для тех случаев, когда растворенные комплексы подвергаются гидролизу. На стр. 425 уже говорилось о том, что образование многоядерных комплексов с «оловыми» или кислородными мостиками может являться следствием наличия кислотно-основных равновесий. Рассматривая в общем виде процесс образования многоядерных комплексов типа A_pB_q (где A и B компоненты образующегося комплекса), можно принять, что комплексы образуются в соответствии с уравнением: $pA + qB \rightleftarrows ApBq$. В роли B часто выступает ион металла, A — координированный лиганд, p и q — целые числа.

Общая константа стойкости подобного комплекса выражается уравнением

$$K_{p,q} = \frac{[A_pB_q]}{[A]^p\,[B]^q}$$

Выражения в скобках, как обычно, представляют собой молекулярные концентрации соответствующих веществ. Если работать с растворами большой и постоянной ионной силы, то нет необходимости вводить поправки на активности.

Само собой разумеется, и в данном случае надлежит рассматривать комплексообразование как ступенчатый процесс, и каждой ступени будет соответствовать своя константа.

Наиболее подходящими экспериментальными методами для изучения равновесий в растворах многоядерных комплексов следует считать потенциометрический метод, метод распределения и метод ионного обмена. Спектрофотометрический метод в данном случае менее эффективен.

Излагая основы своего метода, Силлен писал, что решение вопроса о составе и устойчивости образующихся в системе комплексов должно вытекать из анализа полученных экспериментальных данных независимо от каких-либо априорных допущений. Однако большая сложность процессов, происходящих в системах, осложненных явлениями гидролиза и полимеризации, побудила его высказать гипотезу о том, что в основном в таких системах образуются только комплексы, состоящие из какого-то основного компонента — ядра (core), к которому может быть присоединено некоторое число n второго компонента — звенья (links). Эта гипотеза о ядро-звеньевых комплексах во многих случаях оказалась весьма удобной для интерпретации экспериментальных данных.

На рис. 53, заимствованном из работы Силлена, изображены:

а — диаграмма, в которой компоненты A и B не образуют никаких комплексов;

б — диаграмма, в которой имеет место образование лишь одноядерных комплексов состава AB, A_2B, A_3B . . . A_6B;

в — диаграмма, на которой видно образование ядро-звеньевых комплексов с одним, двумя и тремя звеньями, присоединенными к ядру;

г — диаграмма, на которой видно образование двух ядро-звеньевых комплексов состава: $A_2B_2(A_2B)_n$ и $AB(AB_2)_n$.

Л. Г. Силлен показал, что характер комплексообразования, происходящего в системе, может быть выяснен с помощью анализа функции образования Бьеррума $\bar{n}$ (выражающей среднее число молей лиганда, приходящееся на 1 *моль* иона B), нанесенной против $\lg[A]$ при $c_B = \text{const}$. Если в системе образуются только одноядерные комплексы, то отдельные значения $\bar{n}$, полученные при разных c_B, укладываются на одну кривую в координатах $\bar{n}$, $\lg[A]$. В качестве примера приведен график, полученный Хедстремом [97] при изучении гидроксоферрокомплексов (рис. 54). Если же образуются многоядерные комплексы, то значения $\bar{n}$, полученные при разных c_B, располагаются на разных кривых, сдвинутых друг относительно друга на правильные, отвечающие формуле данного комплекса, расстояния. В качестве примера приведены графики, полученные Ф. Россотти и Г. Россотти [98] при изучении гидролиза иона V^{4+} (рис. 55).

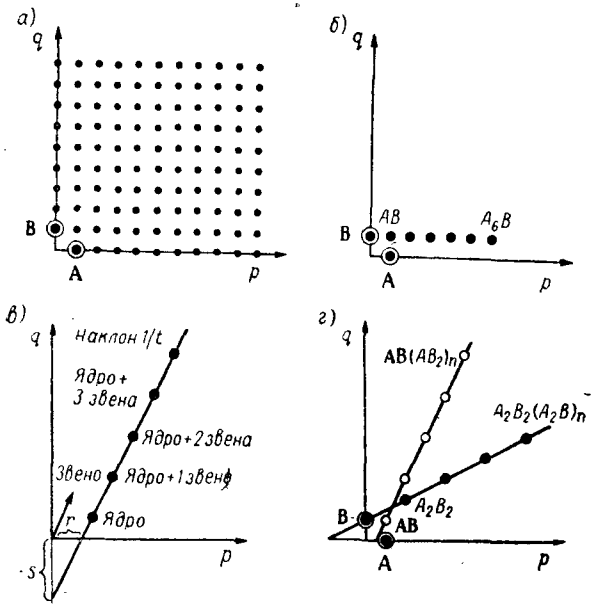


Рис. 53. Отдельные характерные случаи взаимодействия компонентов A и B:

точки ● и ○ отвечают образующимся в системе комплексам A_pB_q. Чистые компоненты A и B обозначены точками ⊙. t — число A, приходящихся на одно B в звене. Объяснение случаев *а*, *б*, *в* и *г* приведено в тексте.

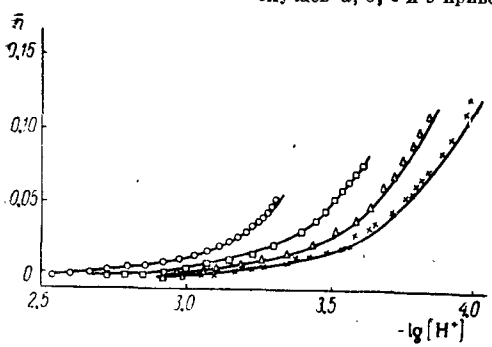


Рис. 54. Функция образования гидроксоферрокомплексов. Значения $\bar{n}$ как функции $[H^+]$ для различных значений $[Fe^{2+}]$ (в *ммоль/л*):

○ — 8,16; △ — 22,4; □ — 54,0.

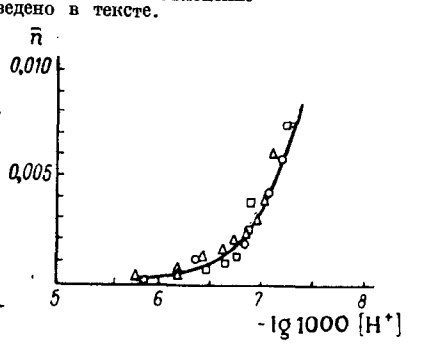


Рис. 55. Функция образования многозвеньевых комплексов при гидролизе иона V^{4+}. $\bar{n}$ — среднее число OH^--ионов, связанных с одним VO^{2+}-ионом как функция концентрации H^+-ионов для различных значений концентрации $[VO^{2+}]$ (в *ммоль/л*):

○ — 0,0515; □ — 0,0207; △ — 0,0103; × — 0,00548.

Оказалось, что образуются только два комплекса $VOOH^+$ и $(VO)_2(OH)_2^{2+}$, относящиеся к многоядерным комплексам с общей формулой $[(VO)(OH)]_n^{n+}$.

По методу Силлена было изучено много систем, в частности, растворы солей Hg(II), Fe(II), Fe(III), Be(II), Bi(III), In(III), UO_2(II), Sc(III), Th(IV). По полученным данным, в растворах солей Hg(II) содержатся только одноядерные комплексные ионы. В растворах Fe(III) содержатся двуядерный комплекс $Fe_2(OH)_2^{4+}$ и одноядерные комплексы $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$. В растворах солей Be(II) — в основном ионы состава $Be_3(OH)_3^{3+}$. В растворах Sn(II) ионы $Sn_3(OH)_4^{2+}$, $Sn_2(OH)_2^{2+}$, и $SnOH^+$. В растворах Bi(III), по последним данным Оке Улина [39], в основном представлен комплекс $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ и, кроме того, простой комплекс $BiOH^{2+}$. В растворах солей уранила, скандия и тория соответственно содержатся комплексы типа:

$$UO_2\{(OH)_2UO_2\}_n^{2+}$$

$$Sc\{(OH)_2Sc\}_n^{(n+3)+}$$

$$Th\{(OH)_3Th\}_n^{(4+n)+}$$

Кроме того, тем же методом изучена природа ионов в растворах боратов, молибдатов и ванадатов.

Параллельно с изучением гидролитических процессов в растворах Л. Силленом и Г. Лундгреном [100] систематически изучается природа основных солей, выделяющихся из водных растворов солей ряда металлов в несколько более жестких условиях гидролиза (при повышенной температуре). Методом Силлена устанавливаются состав и константы устойчивости комплексных ионов в растворе, но не их структура. Сопоставление данных, полученных при изучении равновесий и рентгенографических данных, позволяет в некоторых случаях установить известное соответствие между природой ионов в растворе и в кристалле. Разумеется, физико-химическое исследование условий образования многоядерных комплексов в растворах производится и в других лабораториях. Так, очень ценные работы по изучению комплексов циркония в растворе были проведены Конником и Мак-Ви [101]. Эти авторы установили условия, при которых цирконий существует в растворе в виде мономерного гидратированного иона Zr^{4+}, а также условия, при которых происходят гидролиз этого иона и полимеризация продуктов гидролиза.

Уместно отметить, что формулы Силлена имело бы смысл подтвердить с помощью методов прямого определения заряда комплексных ионов. Наряду с этим было бы интересно изучить кинетику и механизм процессов взаимного перехода одно- и многоядерных комплексов.

Далее приведены некоторые примеры экспериментально найденных значений констант нестойкости для комплексных ионов разных металлов.

Подробные сводки литературных данных по константам нестойкости (стойкости) содержатся в книгах К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева [102], а также Я. Бьеррума, Г. Шварценбаха и Л. Силлена [103].

Производные ртути:

$$\frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^4}{[HgCl_4^{2-}]} = 6\cdot10^{-17} \qquad \frac{[Hg^{2+}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^{2-}]} = 4\cdot10^{-42}$$

$$\frac{[HgCl_2][Cl^-]^2}{[HgCl_4^{2-}]} = 1\cdot10^{-2} \qquad \frac{[Hg(CN)_3^-][CN^-]}{[Hg(CN)_4^{2-}]} \approx 10^{-3}$$

$$\frac{[Hg^{2+}][Br^-]^4}{[HgBr_4^{2-}]} = 2{,}2\cdot10^{-22} \qquad \frac{[Hg^{2+}][NH_3]^4}{[Hg(NH_3)_4^{2+}]} = 5{,}2\cdot10^{-20}$$

$$\frac{[Hg^{2+}][SCN^-]^4}{[Hg(SCN)_4^{2-}]} = 1\cdot10^{-22} \qquad \frac{[Hg(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}{[Hg(NH_3)_4^{2+}]} = 1{,}1\cdot10^{-1}$$

$$\frac{[Hg(SCN)_3^-][SCN^-]}{[Hg(SCN)_4^{2-}]} = 2{,}5\cdot10^{-1} \qquad \frac{[Hg(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}{[Hg(NH_3)_3^{2+}]} \approx 1{,}5\cdot10^{-1}$$

$$\frac{[Hg(SCN)_2][SCN^-]}{[Hg(SCN)_3^-]} = 2{,}1\cdot10^{-2} \qquad \frac{[Hg(NH_3)^{2+}][NH_3]}{[Hg(NH_3)_2^{2+}]} = 2\cdot10^{-9}$$

$$\frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]} = 5\cdot10^{-31} \qquad \frac{[Hg^{2+}][NH_3]}{[HgNH_3^{2+}]} = 1{,}6\cdot10^{-9}.$$

В дальнейшем, в целях экономии места, приводятся только формулы общих констант.

Константы, отвечающие отдельным ступеням, приводятся только в виде чисел, причем k_1 отвечает присоединению *одной* молекулы (иона) лиганда к иону металла, k_2 — второй и т. д*.

Производные меди:

$$\frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}1\cdot10^{-13};\quad k_4 = 7{,}2\cdot10^{-3};\quad k_3 = 1{,}3\cdot10^{-3};\quad k_2 = 3{,}2\cdot10^{-4};$$

$$k_1 = 7{,}1\cdot10^{-5}$$

$$\frac{[Cu^{2+}][En]^2}{[CuEn_2^{2+}]} = 2{,}5\cdot10^{-20};\quad k_2 = 8{,}9\cdot10^{-10};\quad k_1 = 2{,}8\cdot10^{-11}$$

* В соответствии с обозначениями, приведенными на стр. 433, ступенчатые константы нестойкости должны изображаться, как k_4^{-1}, k_3^{-1} и т. д. В этом разделе мы считаем возможным опустить отрицательные показатели.

$$\frac{[Cu^{2+}][NH_2CH_2COO^-]^2}{[Cu(NH_2CH_2COO)_2]} = 5{,}3\cdot10^{-16}$$

$$\frac{[Cu^{2+}][Cl^-]^4}{[CuCl_4^{2-}]} = 2{,}4\cdot10^{-6};\quad k_4 = 1{,}8\cdot10^{-1};\quad k_3 = 3\cdot10^{-1}\ (?);$$

$$k_2 = 2{,}5\cdot10^{-2};\quad k_1 = 1{,}6\cdot10^{-3}$$

$$\frac{[Cu^{2+}][Br^-]^4}{[CuBr_4^{2-}]} = 5{,}1\cdot10^{-9};\quad k_4 = 4{,}2\cdot10^{-1};\quad k_3 = 2{,}1\cdot10^{-1};$$

$$k_2 = 2{,}7\cdot10^{-2};\quad k_1 = 2{,}1\cdot10^{-6}$$

$$\frac{[Cu^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2}{[Cu(C_2O_4)_2^{2-}]} = 6\cdot10^{-9} \qquad \frac{[Cu^+][I^-]^2}{[CuI_2^-]} = 1{,}4\cdot10^{-9}$$

$$\frac{[Cu^+][Cl^-]^2}{[CuCl_2^-]} = 2{,}9\cdot10^{-6} \qquad \frac{[Cu^+][CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]} = 1\cdot10^{-16}$$

$$\frac{[Cu^+][Br^-]^2}{[CuBr_2^-]} = 1{,}2\cdot10^{-6}\ (?) \qquad \frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{3-}]} = 5\cdot10^{-28}$$

Производные серебра:

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]^2}{[AgCl_2^-]} = 2{,}3\cdot10^{-6} \qquad \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1\cdot10^{-21}$$

$$\frac{[Ag^+][NO_2^-]^2}{[Ag(NO_2)_2^-]} = 1{,}5\cdot10^{-3} \qquad \frac{[Ag(CN)_2^-][CN^-]}{[Ag(CN)_3^{2-}]} = 0{,}1$$

$$\frac{[Ag^+][SCN^-]^2}{[Ag(SCN)_2^-]} = 2\cdot10^{-11} \qquad \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 7{,}2\cdot10^{-8}$$

$$\frac{[Ag(SCN)_2^-][SCN^-]}{[Ag(SCN)_3^{2-}]} = 8{,}5\cdot10^{-1};\quad k_2 = 1{,}5\cdot10^{-4};\quad k_1 = 5{,}9\cdot10^{-4}\ (?)$$

Производные золота:

$$\frac{[Au^+][CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]} = 5\cdot10^{-39};\qquad \frac{[Au^{3+}][Cl^-]^4}{[AuCl_4^-]} = 5\cdot10^{-22};\qquad \frac{[Au^{3+}][SCN^-]^4}{[Au(SCN)_4^-]} = 3\cdot10^{-38}$$

Производные цинка:

$$\frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 3{,}5\cdot10^{-10};\quad K_4 = 7{,}1\cdot10^{-3};\quad K_3 = 3{,}2\cdot10^{-3};$$

$$k_2 = 3{,}6\cdot10^{-3};\quad k_1 = 4{,}3\cdot10^{-3}$$

$$\frac{[Zn^{2+}][En]^3}{[ZnEn_3^{2+}]} = 8{,}4\cdot10^{-13};\quad k_3 = 1{,}9\cdot10^{-2};\quad k_2 = 2{,}2\cdot10^{-3};$$

$$k_1 = 2\cdot10^{-6}$$

$$\frac{[Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2}{[Zn(C_2O_4)_2^{2-}]} = 4\cdot10^{-8};\quad k_2 = 3{,}1\cdot10^{-3};\quad k_1 = 1{,}3\cdot10^{-5}$$

Производные никеля:

$$\frac{[Ni^{2+}][NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6^{2+}]} = 1{,}8\cdot10^{-9};\quad k_6 = 0{,}93;\quad k_5 = 0{,}18;\quad k_4 = 6{,}4\cdot10^{-2};$$

$$k_3 = 1{,}9\cdot10^{-2};\quad k_2 = 5{,}8\cdot10^{-3};\quad k_1 = 1{,}6\cdot10^{-3}$$

$$\frac{[Ni^{2+}][En]^3}{[NiEn_3^{2+}]} = 2{,}5\cdot10^{-19};\quad k_3 = 2{,}8\cdot10^{-5};\quad k_2 = 4\cdot10^{-7};\quad k_1 = 2{,}2\cdot10^{-8}$$

Производные кобальта:

$$\frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = 7{,}8\cdot10^{-6};\quad k_6 = 4{,}17;\quad k_5 = 0{,}66;\quad k_4 = 0{,}17;$$

$$k_3 = 0{,}095;\quad k_2 = 2{,}3\cdot10^{-2};\quad k_1 = 7{,}8\cdot10^{-3}$$

$$\frac{[Co^{2+}][En]^3}{[CoEn_3^{2+}]} = 1{,}5\cdot10^{-14};\quad k_3 = 8\cdot10^{-4};\quad k_2 = 1{,}5\cdot10^{-5};\quad k_1 = 1{,}3\cdot10^{-6}$$

$$\frac{[Co^{3+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{3+}]} = 6{,}2\cdot10^{-36}\ *\qquad \frac{[Co^{3+}][En]^3}{[CoEn_3^{3+}]} = 2\cdot10^{-49}$$

Производные железа:

$$\frac{[Fe^{2+}][En]^3}{[FeEn_3^{2+}]} = 3\cdot10^{-10};\quad k_3 = 1\cdot10^{-2};\quad k_2 = 5{,}6\cdot10^{-4};\quad k_1 = 5{,}2\cdot10^{-5}$$

$$\frac{[Fe^{2+}][Dp]^3}{[FeDp_3^{2+}]} = 10^{-15};\qquad \frac{[Fe^{2+}][o\text{-}Ph]^3}{[Fe(o\text{-}Ph)_3^{2+}]} = 10^{-17{,}7}$$

$$\frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \approx 10^{-37};\qquad \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]} \approx 10^{-44};\qquad \frac{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]^3}{[Fe(C_2O_4)_3^{3-}]} \approx 10^{-10}$$

Согласно данным Лэтимера [104], можно ориентировочно оценить также величины констант нестойкости для $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$ и $[RhCl_6]^{3-}$.

Так $\frac{[Pt^{2+}][Cl^-]^4}{[PtCl_4^{2-}]} \approx 10^{-16}$, для соответствующей бромидной системы получается 10^{-21}, для $\frac{[Pd^{2+}][Cl^-]^4}{[PdCl_4^{2-}]} \approx 10^{-14}$ (по данным Темпльтона), для $\frac{[Ir^{3+}][Cl^-]^6}{[IrCl_6^{3-}]} \approx 10^{-14}$, а для родиевой системы около 10^{-12}. Эти последние значения констант могут быть неверными в пределах нескольких порядков.

* Приведенные значения констант рассчитаны Бьеррумом исходя из окислительного потенциала $Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$, равного 1,84 *в*. Согласно Ротиняну, Хейфецу и Николаевой, этот потенциал равен 1,3 *в*. Если исходить из этого значения потенциала, то константы нестойкости увеличатся на несколько порядков.

В настоящее время мы располагаем рядом экспериментальных данных по константам нестойкости комплексных соединений Pt(II) и Pd(II).

Еще в 1929 г. И. И. Черняев и С. И. Хорунженков [105] методом электропроводности определили константу нестойкости, отвечающую отщеплению иона хлора от *транс*-$[Pt(NH_3)_2NO_2Cl]$ в соответствии с уравнением:

$$\begin{bmatrix} H_3N & Cl \\ & Pt \\ O_2N & NH_3 \end{bmatrix} + H_2O \rightleftarrows \begin{bmatrix} H_3N & H_2O \\ & Pt \\ O_2N & NH_3 \end{bmatrix}^+ + Cl^-$$

$$\frac{\begin{bmatrix} H_3N & H_2O^+ \\ & Pt \\ O_2N & NH_3 \end{bmatrix}[Cl^-]}{\begin{bmatrix} H_3N & Cl \\ & Pt \\ O_2N & NH_3 \end{bmatrix}} = 1{,}7\cdot10^{-4}\ (\text{при } 25^\circ\text{ C})$$

В 1955 г. И. Леден и Д. Чатт [106], используя открытое И. И. Черняевым и А. Д. Гельман [107] большое *транс*-влияние этилена, определили константы нестойкости соли Цейзе и ряда ее производных, отвечающие отщеплению лиганда, стоящего в *транс*-положении к этилену:

$$\begin{bmatrix} C_2H_4 & Cl \\ & Pt \\ Cl & L \end{bmatrix} + H_2O \rightleftarrows \begin{bmatrix} C_2H_4 & Cl \\ & Pt \\ Cl & H_2O \end{bmatrix} + L$$

Здесь **L** — Cl^-, Br^-, I^-, NH_3.

При L—Cl^-, $K = 3\cdot10^{-3}$
» L—Br^-, $K = 9\cdot10^{-4}$
» L—I^-, $K = 2{,}5\cdot10^{-5}$
» L—NH_3, $K = 1{,}6\cdot10^{-8}$

Несколько позднее, Чатт и Гамлен [108] нашли соответствующие значения констант при L — CH_3NH_2 и L — пиперидин. Из этих данных следует, что метиламин и пиперидин связаны с Pt(II) более прочно, чем аммиак.

Также в 1955 г. Грентем, Эльман и Мартин [109] определили константу нестойкости, отвечающую процессу

$$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtCl_3H_2O^- + Cl^-$$

При 25° С значение концентрационной константы равно $1{,}8\cdot10^{-2}$.

В 1958 г. А. А. Гринберг совместно с Г. А. Шагисултановой [110] разработали весьма простой метод, позволивший быстро оценить концентрационные константы нестойкости, отвечающие процессам:

$$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtCl_3H_2O^- + Cl^- \quad (K_{18^\circ C} = 1{,}7\cdot10^{-2})$$

$$PtNH_3Cl_3^- + H_2O \rightleftarrows PtNH_3ClH_2OCl^0 + Cl^- \quad (K_{18^\circ C} = 0{,}8\cdot10^{-2})$$

$$цис\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \rightleftarrows цис\text{-}Pt(NH_3)_2H_2OCl^+ + Cl^- \quad (K_{18^\circ C} \approx 0{,}4 \cdot 10^{-2})$$

$$транс\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \rightleftarrows транс\text{-}Pt(NH_3)_2H_2OCl^+ + Cl^- \quad (K_{18^\circ C} \approx 0{,}8 \cdot 10^{-3})$$

Тем же методом были определены константы нестойкости, отвечающие отщеплению одного иона брома соответственно от $PtBr_4^{2-}$, $PtNH_3Br_3^-$, *цис-* и *транс*-$Pt(NH_3)_2Br_2$. При 18° С значения этих констант соответственно равны: $2{,}4 \cdot 10^{-3}$, $\sim 4 \cdot 10^{-3}$, $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ и $< 1 \cdot 10^{-3}$.

Приведенные данные позволяют видеть, что:

1) найденные значения парциальных констант нестойкости больше, чем можно было бы ожидать для столь характерных прочных комплексов;

2) что бромистые производные устойчивее соответствующих хлористых;

3) что для хлористых производных значения констант закономерно падают с уменьшением числа координированных ионов хлора;

4) что кинетически более реакционноспособные *транс*-изомеры термодинамически более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

А. А. Гринберг и М. И. Гельфман [111] методом измерения потенциалов нашли *общие* константы нестойкости, отвечающие комплексам типа PtX_4^{2-}, PtA_4^{2+}, а также оценили соответствующие константы для остальных членов переходного ряда Вернера — Миолати.

Приводим значения общих (концентрационных) констант нестойкости для комплексов типа PtX_4^{2-} и PtA_4^{2+} (при 18° С и $\mu = 1$):

	K		K
$[PtCl_4]^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-36}$
$[PtBr_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-21}$	$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[PtI_4]^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-30}$	$[Pt(CH_3NH_2)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-41}$
$[Pt(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-41}$		

Здесь же приведем общие константы нестойкости для членов переходного ряда Вернера — Миолати:

	K		K
$[PtCl_4]^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$	$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$	$1{,}6 \cdot 10^{-33}$
$[PtNH_3Cl_3]^-$	$8 \cdot 10^{-25}$	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-36}$
транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$4 \cdot 10^{-29}$		

Общие константы нестойкости находились и для *цис*-платодиаминов. Оказалось, что измеряемая с помощью платинированного платинового электрода концентрация свободных ионов платины в растворах *цис*-платодиаминов очень близка к соответствующей концентрации *транс*-платодиаминов. Однако, поскольку в растворе *цис*-изомеров идут превращения, связанные с образованием продуктов, дающих

«*транс*-реакцию» Н. С. Курнакова (стр. 215), можно считать вычисляемую из данных опыта «константу» нестойкости *цис*-платодиаминов лишь условной величиной.

Приведенные, отнюдь не претендующие на полноту данные по константам нестойкости, как уже упоминалось, характеризуют устойчивость комплексов в водном растворе *. Их сопоставление прежде всего показывает, что широко распространенное ранее деление солей на двойные и комплексные является весьма условным и зависящим от чувствительности реактива, применяемого для обнаружения распада комплексного иона.

Далее, величины констант нестойкости для комплексных ионов позволяют количественно сравнивать прочность этих последних в зависимости от природы центрального иона, природы лигандов, геометрического расположения лигандов и т. п.

Если мы хотим выяснить влияние центрального иона, то, разумеется, надо сравнивать однотипно построенные и одинаково заряженные комплексные ионы с одинаковыми лигандами.

Еще в первом издании этой книги (1945 г.) было обращено внимание на то, что устойчивость ацидокомплексов Hg(II), а также (насколько можно судить по несколько отрывочным данным) Cu(I), Au(I) и Ag(I) растет в последовательности X — Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, и на то, что эта последовательность близко совпадает с последовательностью, характерной для ацидокомплексов Pt(II) и Pd(II).

Для производных Pt(II) мы располагаем также данными А. А. Гринберга и Д. И. Рябчикова [112], изучавшими равновесие в системах:

$$\begin{bmatrix} H_3N & & OH \\ & Pt & \\ HO & & NH_3 \end{bmatrix} + 2X^- \rightleftarrows \begin{bmatrix} H_3N & & X \\ & Pt & \\ X & & NH_3 \end{bmatrix} + 2OH^-$$

Определяя константы равновесия

$$K = \frac{[OH^-]^2[Pt(NH_3)_2X_2]}{[X^-]^2[Pt(NH_3)_2(OH)_2]}$$

при 18° С для X — Cl^-, Br^-, I^- и SCN^-, указанные авторы нашли следующие значения:

X	K	X	K
Cl^-	$\sim 10^{-10}$	SCN^-	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
Br^-	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$	I^-	$5 \cdot 10^{-7}$

Приведенные выше значения констант нестойкости производных Hg(II) и Pt(II) обнаруживают удивительно близкое совпадение (см. табл. 51).

* При переходе к другим растворителям значения констант нестойкости могут сильно меняться.

Дополнительные данные по сравнению свойств комплексов Hg(II) и Pt(II) см. в главе X.

При рассмотрении приведенных значений констант нестойкости для комплексов Pt(II) обращает на себя внимание как большая прочность соединений с координированными молекулами аммиака и аминов, так и бо́льшая прочность метиламиновых комплексов по сравнению с аммиачными. Еще более прочными являются производные этилендиамина.

По данным Д. И. Рябчикова[113], очень прочные комплексы с Pt(II) дает также тиосульфат-ион. Соответствующие значения констант нестойкости пока неизвестны.

Если располагать значениями термодинамических констант нестойкости, то, как уже упоминалось на стр. 429, можно вычислить величину изменения свободной энергии (изобарного потенциала), отвечающую данному процессу. Если концентрационные константы мало отличаются от термодинамических, то ими также можно пользоваться для расчетов ориентировочного характера.

Можно мысленно разбить процесс образования гидратированного комплексного иона на следующие этапы: 1) дегидратация гидратированного иона металла и лигандов, 2) образование негидратированного комплексного иона из дегидратированных компонентов и 3) гидратация комплексного иона.

Если знать или хотя бы иметь возможность оценить величины изменений свободной энергии, отвечающие указанным выше этапам, то можно в каждом отдельном случае решить вопрос о преобладающей роли фактора энергии связи металл — лиганд или же величины энергии гидратации. Практически удобнее (из-за недостатка экспериментальных данных) составлять такой баланс изменения свободной энергии для попарно-взятых двух систем, различающихся природой координированного лиганда. При этом отпадает необходимость знания величины энергии дегидратации гидратированного иона металла.

Подобные расчеты показывают, что в ряде систем существенную роль играют различия в величинах энергии гидратации, а в некоторых системах решающая роль выпадает на долю фактора прочности связи металл — лиганд в смысле легкости распада на ионы. Если речь идет о системах, в которых взаимодействие металл — лиганд является в основном ионным, то в ряду ацидокомплексов с координированными галогенами наиболее прочными оказываются комплексы фтора. Если же мы имеем дело с системами, в которых связь металл — лиганд является преимущественно ковалентной, то имеем ту последовательность ацидокомплексов, которая характерна для платины, палладия, ртути, золота и т. п.

Роль степени ковалентности связи в этих последних системах подчеркивается тем, что относящиеся к этой группе металлы-комплексообразователи характеризуются высокими активными и пассивными поляризационными свойствами, а также высокими значениями электродных потенциалов, обеспечивающими возможность окислительно-восстановительного взаимодействия с лигандами.

Согласно взглядам Чатта[114], увеличение тенденции к комплексообразованию с ростом атомного веса галогена характерно для систем, в которых имеет место образование дативных π-связей с переходом электронной пары металла-комплексообразователя в электронную систему лиганда.

Что касается роли энергии гидратации в качестве фактора, определяющего направление течения реакций замещения, то она должна быть особенно сильно выражена в тех случаях, когда, при прочих равных условиях, различия в энергии гидратации первоначально находившегося в комплексе и вновь вступающего лиганда очень велики. Быть может, такое положение имеет место при реакциях замещения координированного при платине хлора на аммиак. Действительно, теплота гидратации иона хлора 85 *ккал*, в то время как теплота гидратации молекулы NH_3 всего 8 *ккал* *.

Рассмотрение приведенных констант показывает, что обычно каждая следующая ступень диссоциации характеризуется меньшей константой нестойкости, чем предыдущая. Однако известны и исключения. Одним из таких исключений является изученный Бьеррумом случай аргентамминового иона $[Ag(NH_3)_2]^+$. По мнению ряда авторов, большая устойчивость системы $[Ag(NH_3)_2]^+$ по сравнению с $[Ag(NH_3)]^+$ является результатом линейной структуры, обусловленной *sp*-гибридизацией.

Аналогичные соотношения наблюдаются и для некоторых производных Fe(II), в частности, для производных дипиридила и фенантролина.

Изменение характера гибридизации по мере присоединения дополнительных молекул лигандов в данном случае сказывается в изменении как оптических, так и магнитных свойств комплексов. Так, ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ в растворе парамагнитен так же, как и кристаллический комплекс $[Fe(Dp)_2Cl_2]$. Однако ион $[Fe(Dp)_3]^{2+}$ — диамагнитен.

Подобные явления, как уже указывалось выше, несколько ограничивают аналогию между многоосновными кислотами и комплексами, в которых состояние и электронная структура центрального иона могут изменяться в процессе ступенчатого комплексообразования.

В большинстве случаев последовательные константы показывают более или менее равномерное изменение численных величин, но в некоторых случаях (например, производные Hg^{2+}) наблюдается резкий скачок в величинах констант (k_4 и k_3 очень близки, но весьма

* На это обстоятельство мое внимание обратил проф. Б. В. Птицын.

резко отличаются от k_2 и k_1, которые, в свою очередь, не сильно отличаются друг от друга). Как известно, среди многоосновных кислот также встречаются отдельные случаи резко неравномерного соотношения в величинах последовательных констант. Так, у пирофос-

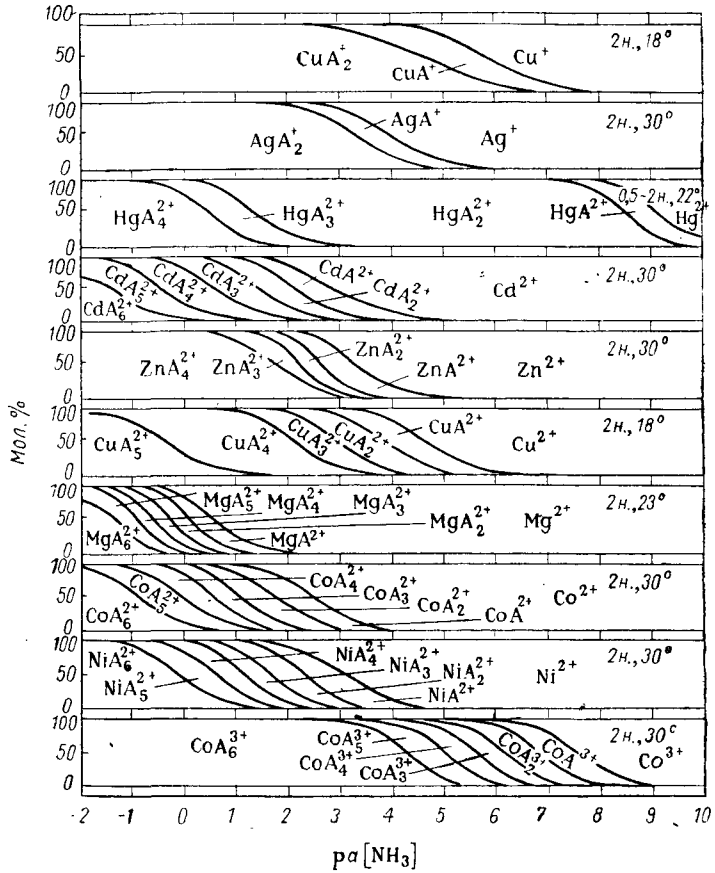


Рис. 56. Область существования индивидуальных аммиачных комплексов ряда металлов. Концентрация нитрата аммония и температура указаны в правом верхнем углу (по оси ординат даны молекулярные проценты различных комплексных ионов, а по оси абсцисс — отрицательные логарифмы активности аммиака).

форной кислоты $H_4P_2O_7$, $k_1 = 1 \cdot 10^{-1}$, $k_2 = 3 \cdot 10^{-2}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-6}$, $k_4 = 6 \cdot 10^{-9}$. Подобного рода явления, вероятно, связаны с некоторыми особенностями структуры соответствующих соединений. Для соединений ртути можно было бы предположить, что такое резкое различие в величинах k_4, k_3 и k_2, k_1 связано с переходом от линейной структуры иона с двумя лигандами к тетраэдрической структуре иона с четырьмя лигандами. Окончательное решение подобных вопросов требует еще дальнейших исследований.

Знание величин констант, отвечающих отдельным ступеням диссоциации, позволяет детализировать наши представления об устойчивости отдельных комплексных ионов в растворе. Так, если сравнивать «суммарные» константы нестойкости, то, например, ион $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ ($K = 5{,}2 \cdot 10^{-20}$) прочнее, чем $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$). Однако, если сравнивать величины k_4, т. е. констант, характеризующих легкость отщепления первой молекулы аммиака от комплексного иона, то медный комплекс ($7{,}2 \cdot 10^{-3}$) прочнее ртутного ($1{,}1 \cdot 10^{-1}$).

Далее, значения констант нестойкости позволяют нам количественно охарактеризовать отмеченное в свое время Л. А. Чугаевым стабилизирующее действие циклических группировок. Сопоставляя приведенные выше данные для производных двухвалентного железа, мы видим резкое увеличение стабилизирующего действия циклической группировки в ряду En < Dp < *o*-Ph.

Стабилизующее действие цикла, имеющее место при замене координированного аммиака на этилендиамин, неодинаково для различных металлов. Для Co(III) отношение общих констант нестойкости для ионов $[CoEn_3]^{3+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ равно $\sim 10^{-13}$, для соответствующих производных Co(II) оно равно $\sim 2 \cdot 10^{-9}$, а для Ni(II) — примерно 10^{-10}. Складывается впечатление, что чем прочнее аммиачный комплекс, тем больше выражено и стабилизирующее действие этилендиаминового цикла. Приводим рис. 56 и 57, на которых показаны области существования отдельных комплексных ионов в ряде систем (по Бьерруму).

За последние годы было произведено много попыток подойти к теоретическому объяснению стабилизующего действия циклических группировок.

Анализируя величины изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии, некоторые авторы пришли к мысли о том, что соответствующая стабилизация может представлять собой энтропийный эффект, связанный с тем, что в случае циклических заместителей *меньшее* число частиц переходит из свободного состояния в координативно-связанное.

Так, Спайк и Парри [115] сопоставляли термодинамические характеристики для образования аммиачных, этилендиаминовых, а отчасти и метиламиновых производных Zn(II), Cd(II) и Cu(II).

Приводим табл. 41, заимствованную из книги Чаберека и Мартелла [116].

Из табл. 41 видно, что для производных цинка и кадмия, т. е. для ионов, у которых для центральных атомов характерна конфигурация d^{10} (отсутствие стабилизации за счет кристаллического поля), переход от аммиачных производных к этилендиаминовым действительно связан с возрастанием энтропии. У Cu^{2+} (тип оболочки d^9)

Таблица 41

Термодинамические характеристики аминных комплексов Zn(II), Cd(II) и Cu(II)

Комплекс	lg K	ΔH°, ккал	ΔF, ккал	TΔS, ккал
$Zn(NH_3)_2$	5,01	−6,7	−6,84	+0,1
ZnEn	6,15	−6,6	−8,39	+1,8
$Cd(NH_3)_2$	4,97	−7,12	−6,75	−0,37
$Cd(NH_2CH_3)_2$	4,81	−7,02	−6,75	−0,46
CdEn	5,84	−7,03	−7,96	+0,93
$Cu(NH_3)_2$	7,87	−12,00	−10,07	−1,3
CuEn	11,02	−14,6	−15,0	+0,4

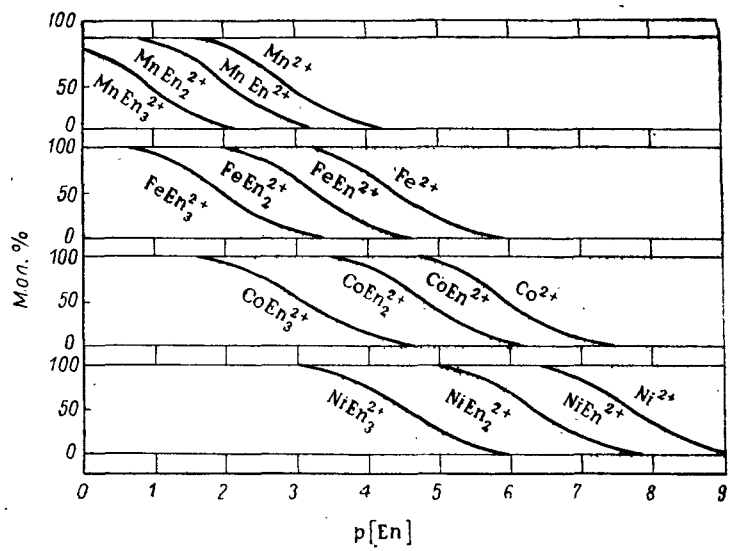


Рис. 57. Область существования индивидуальных этилендиаминовых комплексов двухвалентных металлов группы железа (в 1 н. растворе KCl при 30° С) (на оси ординат даны молекулярные проценты соответствующих ионов, а по оси абсцисс — отрицательные логарифмы концентрации свободного этилендиамина).

стабилизация слагается из энтропийного и энтальпийного эффектов *.

Адамсон [117] обратил внимание на то, что при подобных сопоставлениях необходимо учитывать стандартное состояние всех компо-

* Между прочим, из табл. 41 видно, что метиламиновый комплекс кадмия менее устойчив, чем аммиачный. Таким образом, расположение аммиака и аминов по прочности связи с металлом может меняться при переходе от одного центрального атома к другому.

нентов рассматриваемых систем. Несмотря на ценность такого термодинамического подхода, он все же не дает возможности объяснить все случаи стабилизации при посредстве образования циклических группировок.

Так, остается необъясненной отмеченная еще Л. А. Чугаевым стабилизация систем типа $[CoEn_2Cl_2]^+$ по сравнению с $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, так как в данном случае стабилизация относится к уменьшению реакционной способности ионов хлора и не относится непосредственно к координированным нейтральным молекулам.

Несомненно, что желательны дальнейшие исследования для исчерпывающего объяснения правила Л. А. Чугаева.

Константы нестойкости имеют большое значение для аналитической химии. Знание значений констант нестойкости вместе с значениями произведения растворимости позволяет теоретически решать вопрос о поведении комплексного иона в отношении ряда реагентов.

Предположим, нам желательно выяснить, получится ли осадок бромида серебра при действии раствора бромида калия определенной концентрации на аммиачный раствор $AgNO_3$. Допустим, что раствор, децинормальный в отношении $AgNO_3$, содержит 10 *моль* NH_3 на 1 *моль* $AgNO_3$. К этому раствору добавим такое количество раствора KBr, чтобы $[Br^-]$ составляла 10^{-5}. Зная, что произведение растворимости AgBr составляет $4 \cdot 10^{-13}$, легко найдем, что минимальная концентрация Ag^+, теоретически необходимая для образования осадка, должна составлять:

$$\frac{4 \cdot 10^{-13}}{10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-8}$$

Далее, можно подсчитать значение $[Ag^+]$ в нашем растворе, исходя из константы нестойкости. Так: $[Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-1}$, $[NH_3] = 10^0 = 1$.

Подставляя эти значения в выражение

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

получим

$$[Ag^+] = 6{,}8 \cdot 10^{-9}$$

Ясно, что осадка AgBr в данном случае не получится.

Точно так же можно подсчитать, образуется ли осадок от прибавления к раствору $K[Ag(CN)_2]$ сульфида натрия в условиях, когда $[S^{2-}] = 10^{-4}$. Примем, что $[Ag(CN)_2^-] = 10^{-1}$ и что концентрация избыточного CN^- равна 10^{-1}.

$ПР_{Ag_2S} = [Ag^+]^2[S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-50}$. Таким образом минимальная необходимая для образования осадка $[Ag^+]$ должна составлять:

$$\sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-50}}{10^{-4}}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-46}} = 2 \cdot 10^{-23}$$

Между тем вычисляемая с помощью выражения

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-21}$$

концентрация $[Ag^+]$ составляет около 10^{-20}.

Следует ожидать выпадения осадка Ag_2S. Легко можно вычислить избыток CN^--ионов в растворе, необходимый для того, чтобы осаждение Ag_2S не имело места. Уже указывалось на то, что константы нестойкости отражают приложимость к процессу комплексообразования закона действующих масс. Они могут использоваться для весьма разнообразных расчетов, но следует при этом помнить, что возможность расчетного использования констант нестойкости отнюдь не свидетельствует о том, что реакции разрушения комплекса в действительности протекают за счет свободных центральных ионов, получающихся при вторичной диссоциации.

Иногда вычисляемые на основании констант нестойкости концентрации свободных центральных ионов настолько малы, что они не могут быть согласованы со скоростью протекания наблюдаемых на опыте процессов. Имеющие в подобных случаях место соотношения были рассмотрены Габером [118] на примере взаимодействия комплекса $K_2[Ag(CN)_3]$ с Na_2S в присутствии избытка KCN. Если рассчитать на основании константы нестойкости концентрацию свободных ионов серебра в 0,05*M* растворе $K_2[Ag(CN)_3]$, содержащем сверх того 0,95 *моль* KCN, то приходим к величине порядка 8 ионов серебра на 1 *л*. В 100 *мл* раствора содержится в среднем всего лишь 0,8 иона серебра.

Тем не менее добавление Na_2S вызывает быстрое осаждение Ag_2S. Обозначим через k_d и k_f константы скорости реакции разложения и образования комплекса, а через T_d и T_f — соответственные промежутки времени, отвечающие разложению и образованию 1 *моль* комплекса.

Тогда можно написать

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^3}{[Ag(CN)_3^{2-}]} = \frac{k_d}{k_f} = \frac{T_f}{T_d} = \frac{1}{10^{22}}$$

Если принять в соответствии с данными опыта, что T_d порядка 10^{-2} *сек*, то для T_f получается абсурдная величина порядка 10^{-24} *сек*. В связи с этим подсчетом был сделан вывод, что на самом деле взаимодействие осуществляется при непосредственных

столкновениях *неразложенного* комплексного иона с сульфид-ионом. Однако, принимая во внимание, что конечное состояние равновесия не зависит от пути, по которому оно достигается, выводы Габера относительно механизма реакции ни в какой мере не мешают нам и в дальнейшем использовать для расчетов константы нестойкости, предполагая, что процессы идут через образование свободных ионов металла *.

Нужно только полностью отдавать себе отчет в том, что фактический механизм реакции может быть и совершенно иным, но состояние равновесия будет тем же самым независимо от того, как оно достигается.

Важным частным случаем обменных равновесий в растворах комплексов являются миграционные равновесия типа:

$$2\,[PtCl_4(OH)_2]^{2-} \rightleftarrows [PtCl_6]^{2-} + [PtCl_2(OH)_4]^{2-}$$

Если в растворе находится комплексное соединение какого-либо элемента, способного проявлять переменную валентность, то, кроме ионных, сольватационных и кислотно-основных равновесий, нужно еще считаться с окислительно-восстановительными равновесиями типа:

$$K_2[PtX_6] \rightleftarrows K_2[PtX_4] + X_2$$

Как уже было указано в разделе об окислительно-восстановительных свойствах комплексов, эти равновесия играют существенную роль для понимания ряда процессов, могущих протекать в подобных растворах.

* Расчет Габера основан на предположении, что молекулярные концентрации реагирующих веществ равны единице. Несмотря на некоторую искусственность такого представления, отмеченную Б. В. Некрасовым, расчет все же сохраняет значение, поскольку он показывает, что течение реакции через образование свободных ионов серебра кинетически чрезвычайно мало вероятно.

Глава X

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Еще около 15 лет тому назад термодинамика и кинетика реакций комплексообразования были отстающими участками химии комплексных соединений. За последние годы термодинамика комплексообразования достигла значительных успехов. Особенно важную роль при этом сыграли работы скандинавских ученых Бьеррума, Ледена, Силлена и др. Из советских авторов, в первую очередь, должны быть упомянуты А. К. Бабко, Н. П. Комарь и К. Б. Яцимирский. Что касается кинетики комплексообразования, то систематические исследования в этом направлении появились только в последнее время. Они проводятся школой Ингольда в Англии, Басоло, Пирсоном, Адамсоном и Таубе в США, советскими исследователями в ИОНХ АН СССР, Радиевом институте, а также в Технологическом институте им. Ленсовета.

Басоло и Пирсон недавно обобщили свои исследования в монографии «Механизмы неорганических реакций».

Кинетика комплексообразования представляется интересной в целом ряде отношений:

1. Очень важно иметь сведения о скорости протекания процессов, приводящих к установлению равновесий в растворах комплексных соединений. Для многих типичных комплексных соединений установление сольватационных (стр. 422) равновесий протекает очень медленно. В некоторых случаях равновесие устанавливается за конечные промежутки времени лишь в присутствии эффективных катализаторов;

2. Кинетические данные необходимы, чтобы в какой-то мере получить возможность судить о механизме реакций обмена и замещения во внутренней сфере комплексных соединений.

3. Кинетика позволила в ряде случаев подойти к решению вопроса о механизме процессов рацемизации и пространственных перегруппировок комплексных соединений.

4. Кинетические измерения в последнее время дали возможность получить цифровые данные по характеристике взаимного влияния групп во внутренней сфере комплексных соединений и прежде всего *транс*-влияния.

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе рассматриваются имеющиеся *экспериментальные* данные по *кинетике* реакций во внутренней сфере комплексных ионов, а также попытки использования этих (и некоторых дополнительных) данных для суждения о *механизме* реакций.

Можно по-разному подходить к вопросу о механизмах.

Ингольд [1] и его сотрудники, как известно, много работали над выяснением механизма реакций органических соединений. При этом они создали определенную классификацию реакций замещения, которая в дальнейшем была перенесена и на реакции комплексных ионов. По Юзу и Ингольду, следует различать реакции нуклеофильного и электрофильного замещения. Нуклеофильные реагенты предоставляют свои электронные пары центральному атому, а электрофильные приобретают электронные пары от нуклеофильных (лигандов или аддендов). В химии комплексных соединений наиболее обычным является положение, когда электрофильный реагент (центральный атом) перетягивает к себе в большей или меньшей степени электронные пары нуклеофильных групп (лигандов). Согласно мнению упомянутых авторов, есть два основных типа реакций нуклеофильного (или электрофильного) замещения. Один из этих типов сводится к тому, что в исходном комплексном ионе Me—X происходит медленно протекающий процесс разрыва связи Me—X, за которым следует быстро протекающий процесс соединения ненасыщенного радикала Me с новым заместителем (лигандом) L. Процесс может быть выражен схемой:

$$Me - X \rightleftarrows Me + X \quad \text{(медленно)}$$

$$Me + L \rightleftarrows Me - L \quad \text{(быстро)}$$

Такие процессы условно обозначаются как реакции типа S_N1 (мономолекулярное нуклеофильное замещение).

Им противопоставляются реакции типа S_N2 (бимолекулярное нуклеофильное замещение), в которых исходный комплекс Me—X сначала дополнительно присоединяет к себе группу L согласно схеме:

$$L + Me - X \longrightarrow L\ldots Me\ldots X$$

и далее

$$L\ldots Me\ldots X \longrightarrow L - Me + X$$

В реакциях S_N1-типа координационное число центрального атома промежуточно снижается на единицу с образованием ненасыщенного радикала, а в реакциях S_N2-типа — повышается на единицу.

По классификации А. И. Бродского [2], реакции S_N1-типа обозначаются как диссоциационный механизм, а реакции S_N2-типа как ассоциативный механизм.

Не лишне отметить, что представление о диссоциационном механизме с промежуточным образованием координационно-ненасыщенного продукта было положено Б. В. Некрасовым [3] в основу высказанной им еще в 1937 г. теории внутрисферных перегруппировок.

Представление об отрыве одной из координированных групп с временным освобождением координационного места, т. е. то, что сейчас обозначается как S_N1-механизм, Б. В. Некрасов противопоставлял вернеровскому представлению о первичном присоединении седьмого лиганда (то, что сейчас обозначается как S_N2-механизм). По мнению автора этой книги, классификация К. Ингольда, разработанная применительно к соединениям углерода, не охватывает всего разнообразия путей, по которым могут идти реакции замещения в комплексных соединениях. В частности, имеются в виду далее рассматриваемые реакции замещения, осуществляющиеся при посредстве окислительно-восстановительного механизма.

Однако, если отвлечься от этого соображения и твердо стоять на почве приведенной классификации, то и в этом случае кинетические данные в большинстве случаев оказываются недостаточными для уверенного выбора между двумя основными упомянутыми выше механизмами. Все же, как будет видно, кинетические данные сильно расширяют наши сведения о путях реакций обмена и замещения.

2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ВНУТРИСФЕРНЫХ КИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

К реакциям замещения внутрисферных кислотных остатков молекулами воды относятся реакции типа:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

Реакции этого типа оказались первого порядка по комплексу и практически нулевого порядка по воде, т. е., в общем, реакциями псевдопервого порядка наподобие классической реакции инверсии сахара. Скорость таких реакций в большинстве случаев не зависит (или мало зависит) от ионной силы. Однако применительно к приведенной реакции замечено ускорение внедрения воды в присутствии ионов SO_4^{2-} и NO_3^-. Этот эффект скорее всего связан с образованием ионных пар типа: $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, SO_4^{2-}. Для ацидопентамминов кобальта, хрома, иридия, родия скорость реакции внедрения молекулы воды («акватации» или «кислого гидролиза», по обозначению американских авторов) не зависит от pH (в интервале 0,5—3,0). Для ацидоаквотетрамминов трехвалентного кобальта скорость реакции внедрения воды обратно пропорциональна концентрации H^+-ионов (из-за кислотной диссоциации комплексного иона).

Приводим имеющиеся в литературе данные для нескольких пентамминов (табл. 42).

Таблица 42

Скорости гидратации (акватации или «кислого гидролиза») некоторых пентамминов разных металлов при 25° С

Формула иона	Константа скорости гидратации, $сек^{-1}$	Энергия активации, *ккал/моль*
$[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$	$0{,}27 \cdot 10^{-4}$	26
$[Co(NH_3)_5I]^{2+}$	$0{,}83 \cdot 10^{-5}$	—
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$	$0{,}63 \cdot 10^{-5}$	24
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$0{,}17 \cdot 10^{-5}$	24
$[Co(NH_3)_5SO_4]^+$	$0{,}12 \cdot 10^{-5}$	19
$[Co(NH_3)_5CH_3COO]^{2+}$	$\sim 1{,}7 \cdot 10^{-7}$	—
$[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$	$0{,}28 \cdot 10^{-8}$	27
$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$	Крайне медленно	—
$[Cr(NH_3)_5Br]^{2+}$	$0{,}50 \cdot 10^{-4}$	22
$[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$	$0{,}83 \cdot 10^{-5}$	22
$[Cr(NH_3)_5NCS]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-7}$	25
$[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}$	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	28
$[Rh(NH_3)_5Br]^{2+}$	$\sim 10^{-6}$	26
$[Ir(NH_3)_5Br]^{2+}$	$\sim 10^{-8}$	—

Данные позволяют сравнивать между собой как разные производные одного и того же металла, так и сходственные соединения разных металлов. Можно видеть, что по возрастающей скорости гидратации бромпентаммины изученных металлов располагаются в ряд: Ir(III) < Rh(III) < Co(III) < Cr(III). При этом пентаммины кобальта образуют ряд:

$$NO_2^- < NCS^- < CH_3COO^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < NO_3^-$$

Особенно медленно подвергаются гидратации нитро- и изороданопентаммины, т. е. соединения, в которых заместитель связан с центральным атомом при посредстве атома азота. С этой точки зрения становится до известной степени естественной инертность иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Ввиду того, что кинетические данные сами по себе не дают возможности однозначно решить вопрос о механизме реакций замещения, американские исследователи изучали зависимость скорости внедрения воды в комплекс от природы нейтральных заместителей во внутренней сфере комплексного иона. При этом было обнаружено, что введение во внутреннюю сферу заместителей, которые по пространственным соотношениям, казалось бы, должны затруднять внедрение

воды, вызывало обратный эффект. Это обстоятельство послужило для американских авторов основанием, чтобы высказаться в пользу того, что описываемые реакции протекают в соответствии с S_N1-механизмом. Соответствующие экспериментальные данные Пирсона, Бостона и Басоло приведены в табл. 43, заимствованной из монографии Басоло и Пирсона [4].

Таблица 43

Скорости гидратации (кислого гидролиза) транс-ионов состава $[Co(AA)_2Cl_2]^+$ *при 25° С и* pH = 1

Данные относятся к процессу

$$[Co(AA)_2Cl_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co(AA)_2(H_2O)Cl]^{2+} + Cl^-$$

Формула диамина	$K \cdot 10^4$ *сек*$^{-1}$
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	0,3
$NH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$	0,6
dl-$NH_2CH(CH_3)CH(CH_3)NH_2$(dl-Bn)	1,5
мезо-$NH_2CH(CH_3)CH(CH_3)NH_2$(*m*-Bn)	41,7
$NH_2CH_2C(CH_3)_2NH_2$(*i*-Bn)	21,7
$NH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2NH_2$	Мгновенно
$NH_2CH_2CH_2NH(CH_3)$(N-Meen)	0,17
$NH_2CH_2CH_2NH(C_2H_5)$	0,6
$NH_2CH_2CH_2NH(C_3H_7)$(N-Pren)	1,2
$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	100
$NH_2CH_2CH_2NH_2$ и $NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	4,3
$NH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2NH_2$	30

Значения энергии активации для реакций, сопоставленных в табл. 43, располагаются между 24 и 28 *ккал/моль*.

Приведенные значения констант скорости во всяком случае подчеркивают очень большую роль конститутивных влияний. Они могут быть рассматриваемы как аргумент в пользу диссоциационного механизма, но не как прямое доказательство последнего.

3. ЗАМЕЩЕНИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ КИСЛОТНЫМИ ОСТАТКАМИ

Реакция замещения внутрисферных молекул воды кислотными остатками является обратной по отношению к только что рассмотренной. В качестве примера может служить превращение:

$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O$$

Подобные реакции изучались целым рядом авторов, начиная с Лэмба и Фэрхалла [5], а также Бренстеда и Ливингстона [6].

В конце концов выяснилось (Аделл [7]), что скорость этих реакций зависит как от концентрации комплекса, так и от концентрации иона, вступающего в комплекс. Однако имеющиеся кинетические данные могут быть согласованы как с представлением о действительно бимолекулярной реакции, так и с представлением о том, что скорость процесса определяется медленно идущим отщеплением воды с промежуточным образованием иона $Co(NH_3)_5^{3+}$.

Обнаруженное Рутенбергом и Таубе [8] образование промежуточных продуктов типа $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} \cdot SO_4^{2-}$ еще более осложняет трактовку кинетических данных. Здесь явно нужны дальнейшие исследования с применением комбинированных методов.

4. ЗАМЕЩЕНИЕ ОДНИХ ВНУТРИСФЕРНЫХ ОСТАТКОВ ДРУГИМИ

К. В. Чибисов, В. Чельцов и А. Михайлова [9] уже в 1933 г. пришли к заключению, что замещение группы CO_3^{2-} в карбонатокобальтисульфате на группу $C_2O_4^{2-}$ протекает через промежуточное образование диаквосоли. Есть и другие данные, подчеркивающие промежуточное образование акво-ионов при реакциях замещения и обмена. То, что иногда реакция замещения одних внутрисферных остатков другими может идти и непосредственно (минуя акво-ионы), показал Бэйлар (стр. 162).

5. ЗАМЕЩЕНИЕ ВНУТРИСФЕРНЫХ КИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ ГИДРОКСИЛОМ

По данным Броуна, Ингольда и Найхольма [10], реакции типа

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Cl^-$$

протекают согласно схеме непосредственного замещения иона Cl^- ионом OH^- (S_N2-процесс).

По мнению ряда других авторов (Гаррик [11], Басоло, Пирсон), такие реакции идут через кислотно-основные равновесия, т. е. согласно схеме:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O \text{ (быстро)}$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_4NH_2H_2O]^{2+} \text{ (медленно)}$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2H_2O]^{2+} \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} \text{ (быстро)}$$

По Басоло, этот механизм, часто обозначаемый в литературе как S_N1CB (мономолекулярное нуклеофильное замещение при посредстве

сопряженного основания), применим только к соединениям, содержащим подвижные протоны. Подобный взгляд оправдывается применительно к иону *транс*-$[CoPy_4Cl_2]^+$, но не подтверждается в случае *транс*-$[CoDp_2Cl_2]^+$.

Приводим данные по скорости внедрения OH^- (щелочной гидролиз) в некоторые комплексные ионы Co(III). В табл. 44, заимствован-

Таблица 44

Скорости внедрения OH^- *и* H_2O *в разные комплексы* Co(III)

Ион	K_{OH^-}, моль$^{-1}$·сек$^{-1}$		K_{H_2O}, сек$^{-1}$	
$[CO(NH_3)^9Cl]^{2+}$	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$		$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	
Цис-$[CoEn_2NH_3Cl]^{2+}$	$5{,}4 \cdot 10^{1}$		$4{,}7 \cdot 10^{-7}$	
Цис-$[CoTrienNH_3Cl]^{2+}$	$1{,}6 \cdot 10^{2}$		$2{,}2 \cdot 10^{-7}$	
Цис-$[CoEn_2Cl_2]^+$	$1 \cdot 10^{3}$		$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	
Цис-$[CoTrienCl_2]^+$	$2 \cdot 10^{5}$		$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	
Транс-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	$1{,}8 \cdot 10^{3}$		$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	
Транс-$[CoEn_2Cl_2]^+$	$3{,}0 \cdot 10^{3}$		$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	
Транс-$[CoPn_2Cl_2]^+$	$2{,}3 \cdot 10^{3}$		$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	
Транс-$[Co(dl\text{-}Bn)_2Cl_2]^+$	$2{,}1 \cdot 10^{3}$		$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	
Транс-$[Co(m\text{-}Bn)_2Cl_2]^+$	$9{,}8 \cdot 10^{3}$		$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	
Транс-$[Co(i\text{-}Bn)_2Cl_2]^+$	$9{,}8 \cdot 10^{3}$		$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	
Транс-$[Co(N\text{-}Meen)_2Cl_2]^+$	$1{,}1 \cdot 10^{4}$		$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	
Транс-$[Co(N\text{-}Pren)_2Cl_2]^+$	$2{,}1 \cdot 10^{4}$		$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	
Транс-$[CoEn_2Br_2]^+$	$1{,}2 \cdot 10^{4}$		$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	
Транс-$[CoEn_2F_2]^+$	$6{,}4 \cdot 10^{1}$		$1 \cdot 10^{-6}$	
Транс-$CoDan_2Cl_2]^+$	$1{,}7 \cdot 10^{4}$		$3 \cdot 10^{-3}$	
Транс-$[CoEn_2NCSCl]^+$	$1{,}3 \cdot 10^{1}$		$5 \cdot 10^{-8}$	
Транс-$[CoEn_2OHCl]^+$	$2 \cdot 10^{2}$		$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	
Цис-$[CoEn_2NO_2Cl]^+$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	0° C	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	0° C
Транс-$[CoEn_2NO_2Cl]^+$	$8 \cdot 10^{-2}$		$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	
Транс-$[CoPy_4Cl_2]^+$			$0{,}82 \cdot 10^{-5}$	

ной из работы Пирсона, Микера и Басоло [12], приведены для сравнения данные по скорости внедрения воды (кислый гидролиз). Определения выполнены при 25° С. Константы скорости внедрения OH^- (K_{OH^-}) вычислены по уравнению 2-го порядка, константы скорости внедрения воды — по уравнению 1-го порядка. Второй порядок K_{OH^-} в данных системах совместим с допущением S_N1CB-механизма (табл. 44).

В табл. 44 особенно бросается в глаза очень большая скорость внедрения гидроксила в комплексные катионы трехвалентного кобальта. Далее, можно видеть, что у *цис*-изомера $[CoEn_2Cl_2]^+$ кон-

станта скорости внедрения воды больше, чем у *транс*-изомера, а для внедрения OH^--иона наблюдаются обратные отношения. Подобные соотношения подчеркивают различие механизмов внедрения. Их следует учитывать при попытках истолкования экспериментальных данных с точки зрения взаимного влияния координированных групп (ср. гл. VIII).

6. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ Pt (II)

Значительная часть материала, относящегося к производным Pt(II), приведена и рассмотрена в главе VIII.

Напомним, что акватация (кислый гидролиз) комплексов Pt(II) описывается уравнением 1-го порядка, что совершенно естественно, принимая во внимание практическое постоянство действующей массы воды. В переходном ряду Вернера — Миолати для аммиачных производных $PtCl_2$ константы скорости акватации комплексных ионов при 25° С лежат в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ (*транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$) до $0{,}22 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ ($Pt(NH_3)_3Cl^+$). Относительно небольшие, но закономерные различия отдельных комплексов в отношении скорости акватации находят объяснение с учетом *транс*- и *цис*-влияния.

Рассчитанные из констант нестойкости и констант скорости акватации константы скорости обратного вступления ионов хлора в аквокомплексы закономерно возрастают по мере уменьшения отрицательного заряда и повышения положительного заряда аквоиона. Эти реакции описываются уравнением 2-го порядка.

Скорость взаимодействия комплексных ионов Pt(II) со щелочью пропорциональна концентрации комплекса и не зависит от концентрации щелочи (нулевой порядок). Со щелочью реагируют не исходные комплексные ионы, а продукты их акватации в соответствии с уравнением:

$$Pt\ldots OH_2 + OH^- \rightleftarrows Pt{-}OH + H_2O$$

Таким образом, и эта реакция псевдомономолекулярна. Резкое отличие в поведении иона гидроксила в отношении производных Co(III) и Pt(II) связывают с тем, что заполненные *p*-орбиты OH^--иона и заполненные *d*-орбиты Pt(II) отталкиваются друг от друга.

Ион гидроксила не может принять пару *d*-электронов Pt(II) с образованием дативной связи, но может использовать пару электронов для заполнения вакантной *d*-ячейки в случае Co(III).

Что касается взаимодействия хлор- и бромсодержащих комплексных ионов Pt(II) с аммиаком и аминами, то, согласно данным автора и его сотрудников, в изученных случаях скорость реакции пропорциональна как концентрации комплекса, так и концентрации аммиака (амина).

Согласно Басоло и Пирсону, подобное положение характерно и для тех случаев, когда вновь вступающий лиганд обладает большой способностью к *транс*-влиянию и, добавим мы, большой тенденцией к комплексообразованию с Pt(II). Так, взаимодействие, описываемое уравнением 2-го порядка, имеет место, когда с хлоропроизводными Pt(II) реагируют такие группы, как NO_2^-, $SC(NH_2)_2$ или аллиловый спирт.

Поскольку реакции протекают в водных растворах, принципиально мыслимо, что частицы «атакующего» лиганда могут замещать ионы хлора как непосредственно, так и после предварительного замещения их водой. В первом случае скорость реакции замещения должна быть пропорциональна концентрации атакующего лиганда, во втором — реакция должна быть нулевого порядка относительно атакующего лиганда. В смешанном случае закон скорости должен иметь вид

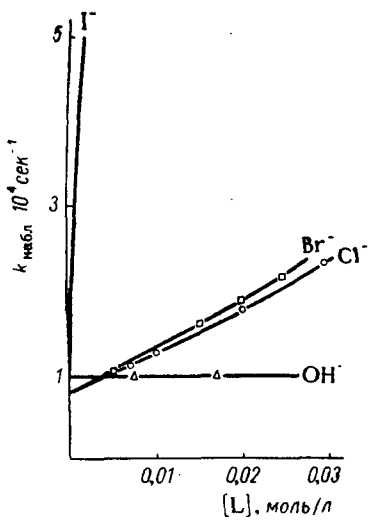


Рис. 58. Зависимость $K_{набл}$ от концентрации L при 25° С.

$$R=[K_1+K_2[L]][\text{комплекс}]$$

где R — скорость реакции, K_1 — константа скорости реакции 1-го порядка; K_2 — константа скорости реакции 2-го порядка; L — атакующий лиганд.

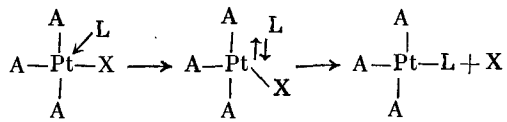
Указанный закон скорости может быть также представлен в виде $K_{набл} = K_1 + K_2[L]$ (где $K_{набл}$ — константа псевдопервого порядка).

Эти уравнения, опирающиеся на экспериментальный материал, относящийся как к реакциям замещения, так и к реакциям изотопного обмена, были сформулированы Греем [13] и проверены им для ряда реакций замещения у производных Pt(II).

На рис. 58, заимствованном из статьи Грея, приведены данные, относящиеся к реакции замещения хлора в ионе $[PtDien\,Cl]^+$ ионами хлора, брома, иода и гидроксила. Реакция с OH^- и в данном случае оказалась не зависящей от концентрации щелочи и определяемой лишь скоростью акватации комплекса. Поэтому константа скорости (при данной концентрации комплекса) изображается прямой линией, параллельной оси абсцисс. Для остальных атакующих лигандов $K_{набл}$ зависит от концентрации L. Значения K_1 находятся из пересечения соответствующих прямых с K_{OH^-}, а значения K_2 — из углов наклона этих прямых.

Из рис. 58 видно, что в данном случае, как и обычно, скорость внедрения в комплекс ионов галогенов оказывается максимальной в случае иода и минимальной в случае хлора. Грей в своей статье подразделяет все атакующие лиганды на две группы, а именно, на эффективные и менее эффективные. К эффективным лигандам он относит те, которые способны к образованию дативных π-связей, обусловленных переходом электронов 5*d*-орбит платины на пустые или частично пустые орбиты лигандов.

Процесс взаимодействия он изображает схемой:



Надо сказать, что подход Грея интересен тем, что он учитывает, как нормальный случай, наличие двух конкурирующих механизмов, из которых один идет через акватацию, а другой за счет непосредственного взаимодействия комплекса с атакующим лигандом.

Как показывают данные по кинетике изотопного обмена (стр. 490), эти два механизма отнюдь не исчерпывают всего разнообразия процессов обмена и замещения в комплексах Pt(II), а тем более Pt(IV).

Уравнение Грея можно было бы усложнить за счет введения дополнительных членов, отражающих другие возможные механизмы, например, окислительно-восстановительные. Пока этого делать еще, пожалуй, не стоит, но возможность других механизмов все же следует иметь в виду. Деление лигандов по степени их «эффективности», разумеется, является условным и приближенным. Как уже было упомянуто выше, по данным автора этой книги и его сотрудников [14], взаимодействие аммиака и аминов с комплексными ионами типа $[PtX_4]^{2-}$ и $[PtAX_3]^-$, а также $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ является реакцией 2-го порядка, скорость которой пропорциональна как концентрации комплекса, так и аммиака (амина).

Кинетические характеристики соответствующих реакций приведены в табл. 27, 28, а также в табл. 45—48.

Если изображать графически зависимость скорости соответствующих реакций от концентрации аммиака (амина) при постоянной концентрации комплекса, то получается прямая, проходящая через начало координат. Кинетические характеристики этих реакций, видимо, говорят за то, что *доминирующий* процесс состоит в том, что аммиак или амин вступают в комплекс, минуя фазу предварительной акватации. При этом в изученных нами системах амины по *величине скорости* внедрения в комплекс, как правило, располагаются в ряд: $Py > CH_3NH_2 > C_2H_5NH_2 > NH_3$. Между тем, по данным Басоло, Пирсона, Грея и других американских авторов, пиридин, OH^- и Cl^- относятся к категории «малоэффективных»

Таблица 45

Кинетические характеристики реакций $K_2[PtCl_4]$ *с аминами*

Реакция	$K \cdot 10^3$ (моль$^{-1}$·сек$^{-1}$)					E, ккал/моль	lg Z
	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C		
$K_2[PtCl_4] + NH_3$	—	0,27	0,42	0,68	1,07	16,6	8,7
$K_2[PtCl_4] + C_2H_5NH_2$	—	0,30	0,49	0,80	1,27	17,4	9,5
$K_2[PtCl_4] + CH_3NH_2$	—	0,51	0,80	1,26	1,82	15,3	8,2
$K_2[PtCl_4] + C_5H_5N$	0,61	0,98	1,57	2,34	—	15,7	8,5

Таблица 46

Кинетические характеристики реакций $K_2[PtBr_4]$ *с аминами*

Реакция	$K \cdot 10^3$ (моль$^{-1}$·сек$^{-1}$)				E, ккал/моль	lg Z
	15° C	20° C	25° C	30° C		
$K_2[PtBr_4] + NH_3$	1,13	1,76	2,55	—	14,1	7,8
$K_2[PtBr_4] + C_2H_5NH_2$	1,61	2,40	3,30	5,24	13,5	7,5
$K_2[PtBr_4] + CH_3NH_2$	2,25	3 24	5,20	7,11	13,6	7,7

Таблица 47

Кинетические характеристики реакций $K[PtNH_3Cl_3]$ *с аминами*

Реакция	$K \cdot 10^3$ (моль$^{-1}$·сек$^{-1}$)				E, ккал/моль	lg Z
	20° C	25° C	30° C	35° C		
$K[PtNH_3Cl_3] + NH_3$	0,73	1,14	1,80	2,61	15,0	8,0
$K[PtNH_3Cl_3] + C_2H_5NH_2$	1,15	2,03	3,36	—	18,9	11,2
$K[PtNH_3Cl_3] + CH_3NH_2$	1,35	2,17	3,55	5,40	16,7	9,6
$K[PtNH_3Cl_3] + C_5H_5N$	—	3,26	—	—	—	—

Таблица 48

Кинетические характеристики реакций $K[PtPyCl_3]$ *с аминами*

Реакция	$K \cdot 10^3$ (моль$^{-1}$·сек$^{-1}$)			E, ккал/моль	lg Z
	15° C	20° C	25° C		
$K[PtPyCl_3] + NH_3$	—	—	1,82	—	—
$K[PtPyCl_3] + C_2H_5NH_2$	1,64	3,03	5,20	19,9	12,3
$K[PtPyCl_3] + CH_3NH_2$	2,28	3,35	4,60	12,5	6,8
$K[PtPyCl_3] + C_5H_5N$	—	—	5,68	—	—

лигандов, характеризующихся малым *транс*-влиянием и вступающих в комплекс через акватацию.

Что касается аммиака, то Басоло и Пирсон считают, что он занимает промежуточное положение, так как скорость взаимодействия аммиака с ионом $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ зависит от концентрации аммиака, а в случае *транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ не зависит, будучи, однако, по абсолютной величине, почти на порядок больше.

Если считать все приведенные данные вполне достоверными, то надо было бы искать объяснения своеобразному поведению *транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, отличающемуся от поведения всех остальных изученных комплексов (как анионов, так и катиона $Pt(NH_3)_3Cl^+$), а также констатировать, что пиридин ведет себя по-разному в зависимости от заряда комплексного иона, с которым он реагирует. Нам кажется, что для окончательных выводов еще требуются дополнительные опыты, особенно в случае *транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$.

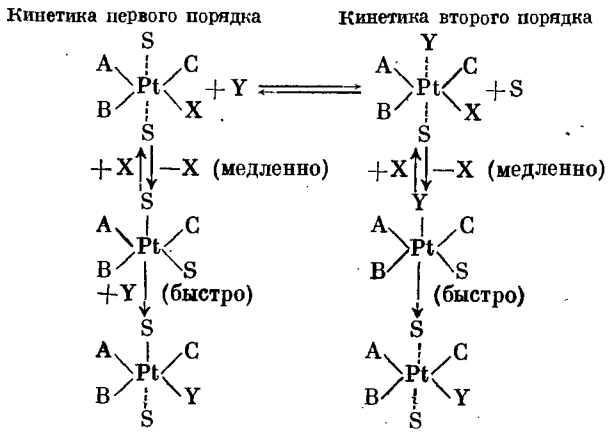
Независимо от сказанного возникновение π-связей не является непременным условием протекания реакции по S_N2-механизму. Раз взаимодействие ряда комплексов с аммиаком и аминами происходит по уравнению 2-го порядка, то нужно допустить и в этом случае образование промежуточного продукта присоединения, хотя NH_3 и жирные амины не могут дать дативных π-связей с платиной. Такие промежуточные продукты скорее можно себе представить с учетом того, что Pt(II), давая конфигурацию $5d6s6p^2$, сохраняет свободную *p*-ячейку, в которую может войти электронная пара аммиака, амина или иного лиганда, обладающего подобной парой. При этом естественно допустить, что образование такого промежуточного продукта будет легче осуществляться для таких лигандов, которые прочно удерживаются в нормальной (плоско построенной) внутренней сфере производных Pt(II).

С учетом известных сейчас констант нестойкости для многочисленных комплексов Pt(II) можно, например, понять, что метиламин или этиламин внедряются во внутреннюю сферу Pt(II) быстрее, чем аммиак. Образующийся промежуточный комплекс с к. ч. 5 далее претерпевает перегруппировку с отщеплением более слабо связанной группы (в частности, хлора) и замены ее молекулой амина.

Изложенное представление не противопоставляется очень ценной теории о дативной π-связи в комплексах Pt(II), но лишь указывает на то, что возможен и другой механизм образования промежуточного комплекса с к. ч. 5.

К высказанному представлению в некоторой мере близки взгляды Басоло и Пирсона на механизмы, посредством которых осуществляются реакции замещения в комплексах двухвалентной платины. Эти авторы полагают, что комплексы Pt(II) на самом деле являются не плоскими, но характеризуются в растворе конфигурацией искаженного октаэдра наподобие той, которая характерна для

производных Cu(II). Они считают, что квадратные комплексы Pt(II) в растворе присоединяют к себе две молекулы растворителя, расположенные на концах координаты, перпендикулярной к плоскости, в которой находится платина и четыре координированных около нее лиганда. Эти молекулы растворителя удалены от платины на более далекое расстояние и связаны менее прочно, чем лиганды, лежащие в плоскости. На основе такой модели Басоло и Пирсон [15] следующим образом изображают течение реакций замещения, идущих согласно уравнениям первого и второго порядка:



В этой модели остаются неясными, во-первых, сам факт наличия такой координации для производных Pt(II) и, во-вторых, природа связи двух молекул растворителя. Нет сомнения в том, что комплексные ионы вообще гидратированы, но пока нет прямых доказательств того, что две молекулы из этой гидратной оболочки определенным образом ориентированы в пространстве. Очень возможно, что процесс акватации идет за счет воды, входящей в гидратную оболочку, но это также требует дальнейшего обоснования. Автору книги кажется, что особое положение *одной* молекулы воды за счет использования вакантной *p*-ячейки иона Pt(II) представляется более понятным. Совершенно очевидно, что дальнейшее детальное изучение механизма реакций замещения в комплексах Pt(II) представляет очень большой интерес с разных точек зрения.

7. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ Pt(IV)

Исследования в этом направлении начаты совсем недавно. Реакции, изученные с точки зрения количественной характеристики *транс*-влияния в комплексах Pt(IV), были рассмотрены в главе VIII.

Здесь остановимся на кинетике реакций акватации геометрически изомерных комплексов состава $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и на кинетике взаимодействия комплексов Pt(IV) со щелочью. Реакции акватации были изучены А. А. Гринбергом совместно с А. А. Кораблевой [16], а взаимодействие со щелочью было предметом изучения А. А. Гринберга и Ю. Н. Кукушкина [17], с одной стороны, Басоло и Пирсона [18] и их сотрудников, с другой.

Кинетика реакций акватации изучалась как методом электропроводности, так и непосредственным титрованием щелочью аквоформ, образующихся во времени согласно уравнению:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2H_2OCl_3]Cl$$

Учитывая медленность процессов, измерения электропроводности производились при 50° С. Константы скорости, вычисленные по уравнению первого порядка из данных, полученных обоими методами, удовлетворительно согласуются друг с другом. Оказалось, что константа скорости акватации *транс*-изомера, равная $2 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$, значительно превышает соответствующую величину для *цис*-изомера ($6{,}1 \cdot 10^{-6}$ *сек*$^{-1}$). Авторы объяснили это тем, что в *транс*-изомере есть две координаты Cl—Pt—Cl, а в *цис*-изомере — только одна. В процессе выполнения этой работы выяснилось, что скорость акватации может сильно зависеть от примеси соответствующих производных Pt(II). Что касается взаимодействия производных Pt(IV) со щелочью, то в этом случае механизм реакции много сложнее, чем при взаимодействии со щелочью производных Pt(II). Это обусловлено, во-первых, тем, что в случае Pt(IV) число могущих подвергнуться замещению групп больше и, во-вторых, тем, что производные Pt(IV) характеризуются гораздо более резко выраженными кислотными и окислительно-восстановительными свойствами. Как будет видно далее, именно кислотные и окислительно-восстановительные свойства играют очень существенную роль в механизме реакций замещения многих комплексов Pt(IV).

В табл. 49 приведены формулы изученных соединений Pt(IV) и экспериментально установленные законы скорости их взаимодействия со щелочью.

Законы скорости, приведенные в табл. 49, установлены в определенной области концентраций комплексов и щелочи. Как будет видно из дальнейшего, при переходе к более разбавленным растворам закон скорости может претерпевать изменения. В частности, это установлено для комплекса $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$.

Наиболее просто щелочь реагирует с комплексом $K[PtPyCl_5]$. В этом случае скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации комплекса и оказывается нулевого порядка относительно щелочи. Тем самым механизм реакции оказывается таким же, как для производных Pt(II).

Таблица 49

Взаимодействие комплексов **Pt(IV)** *со щелочью*

Комплекс	Закон скорости
$PtCl_6^{2-}$	(реакция протекает очень медленно)
$PtNH_3Cl_5^-$	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K\left[PtNH_3Cl_5^-\right]^{1,75}[OH^-]$
$PtPyCl_5^-$	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K\left[PtPyCl_5^-\right]$
$Pt(NH_3)_3Cl_3^+$	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K\left[Pt(NH_3)_3Cl_3^+\right]^{1,75}$
$Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}$ (*транс*)	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K\left[Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}\right][OH^-]$
$Pt(NH_3)_5Cl^{3+}$	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K[Pt(NH_3)_5Cl^{3+}][OH^-]$
$Pt(NH_3)_2Cl_4$ (*транс*)	$\frac{d[OH^-]}{dt} = K[Pt(NH_3)_2Cl_4][OH^-]^{0,35}$

Такое положение дает возможность сравнить константы скорости акватации комплексов $[PtPyCl_5]^-$ и $[PtPyCl_3]^-$. Сравнение показывает, что при 50° С константа скорости акватации комплексного иона $[PtPyCl_5]^-$ в ~25 раз меньше, чем для иона $[PtPyCl_3]^-$.

Молекула пиридина неспособна к отщеплению протонов. Если же перейти к иону, в котором молекула пиридина заменена молекулой аммиака, то механизм реакции совершенно меняется. В этом случае скорость реакции пропорциональна первой (а не нулевой) степени концентрации OH^- и концентрации комплекса в степени 1,75 (а не первой). Эти различия в поведении обоих сравниваемых комплексов обусловлены, во-первых, тем, что ион $[PtNH_3Cl_5]^-$ принципиально способен давать амидореакцию, а во-вторых, тем, что, как было установлено непосредственно на опыте, соединения $K[PtNH_3Cl_5]$, *транс*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ и *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ способны в условиях опыта претерпевать частичное (на 2—5%) восстановление до производных Pt(II). Для соединений $K[PtPyCl_5]$ и $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ в условиях проведенных опытов восстановление не происходит.

Роль кислотных свойств комплекса в отношении механизма взаимодействия со щелочью отражена в следующих уравнениях:

$$[PtPyCl_5]^- + H_2O \longrightarrow [PtPyCl_4H_2O]^0 + Cl^- \text{ (медленно)}$$

$$[PtPyCl_4H_2O]^0 + OH^- \longrightarrow [PtPyCl_4OH]^- + H_2O \text{ (быстро)}$$

$$[PtNH_3Cl_5]^- + OH^- \longrightarrow [PtNH_2Cl_5]^{2-} + H_2O \text{(быстро)}$$

$$PtNH_2Cl_5^{2-} + H_2O \longrightarrow PtNH_2Cl_4H_2O^- + Cl^- \text{ (медленно)}$$

$$PtNH_2Cl_4H_2O^- \longrightarrow PtNH_3Cl_4OH^- \text{ (быстро)}$$

Что касается окислительно-восстановительных свойств комплекса, то их роль, по-видимому, сводится к тому, что образующиеся хотя бы в небольшой степени производные Pt(II) способны реагировать с исходными производными Pt(IV) с образованием сверхкомплексных молекулярных соединений типа хингидрона (стр. 550) или производных Pt(III). В обоих случаях имеет место увеличение реакционной способности (подвижности) ионов галогена, координированных при Pt(IV), что и должно влечь за собой облегчение протекания реакций замещения. Некоторые авторы приписывают промежуточно образующимся продуктам взаимодействия соединений Pt(IV) и Pt(II) мостиковые структуры (стр. 492). Во всяком случае есть основания усматривать причинную связь между наличием редокс-превращений и повышенным порядком реакции в отношении концентрации комплексного иона. Для протекания внутримолекулярного восстановления существенным является, с одной стороны, возможность образования координированных амидо- или имидогрупп, а с другой, — относительная легкость отщепления групп, находящихся на концах одной из координат в комплексе Pt(IV).

Так, $K[PtNH_3Cl_5]$ восстанавливается легче, чем $K[PtPyCl_5]$, потому что в первом соединении образуется группа NH_2. *Транс*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ и *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ восстанавливаются легче, чем $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$, потому что в первых двух соединениях отрыв двух атомов хлора на координате Cl — Pt(IV) — Cl происходит легче, чем отрыв координаты NH_2 — Pt(IV) — Cl или NH_3 — Pt(IV) — Cl. Различие в легкости восстановления, разумеется, является лишь количественным, так как в более благоприятных условиях ион $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ также может быть восстановлен до $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ с отрывом иона хлора и молекулы аммиака. Если катион производного Pt(IV) содержит координированные молекулы органических аминов, например, этилендиамина, метиламина или этиламина, то соответствующие имидоформы более интенсивно восстанавливают Pt(IV), чем обычная амидогруппа. Примеры протекания соответствующих реакций приведены на стр. 387 и 388.

Промежуточное восстановление ионов типа $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]^{2+}$ или $[Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2]^{2+}$ играет существенную роль в «алкиламиновом» синтезе гексаминов платины (стр. 49) по методу Гринберга и Гильденгершеля [19]. Различие приведенных на стр. 470 законов скорости взаимодействия комплексов Pt(IV) со щелочью затрудняет непосредственное сравнение поведения этих комплексов. Наряду с этим оно показывает большое число факторов, влияющих на соответствующие процессы. Следует к тому же иметь в виду, что продукты, получающиеся при описанных реакциях, пока еще не были

предметом систематического изучения. В этом направлении еще много предстоит сделать.

Весьма интересно различие в отношении *цис-* и *транс-*$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ к воздействию щелочи.

Уже было указано, что константа скорости акватации *транс*-изомера больше, чем *цис*-изомера. Однако, если вместо реакции акватации изучать реакцию соответствующих изомеров со щелочью, то оказывается, что скорость связывания щелочи для *цис*-изомера больше. Сравнение констант скорости взаимодействия со щелочью и в данном случае осложнено различием механизмов реагирования. Все же специальные опыты показали, что *цис*-изомер $Pt(NH_3)_2Cl_4$ способен к амидореакции согласно уравнению:

$$\underset{цис}{Pt(NH_3)_2Cl_4} + NaOH \longrightarrow \underset{цис}{[PtNH_2NH_3Cl_4]Na} + H_2O$$

Транс-изомер в аналогичных условиях амидопревращения не дает. Это дает нам основание считать, что повышенная скорость взаимодействия *цис*-изомера со щелочью может быть обусловлена реакциями типа:

$$\begin{bmatrix} NH_3 & Cl \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{0} + OH^- \rightleftharpoons \begin{bmatrix} NH_2 & Cl \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{-} + H_2O \quad (быстро)$$

$$\begin{bmatrix} NH_2 & Cl \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{-} + H_2O \longrightarrow \begin{bmatrix} NH_2 & H_2O \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{0} + Cl^- \quad (медленно)$$

$$\begin{bmatrix} NH_2 & H_2O \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{0} \longrightarrow \begin{bmatrix} NH_3 & OH \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}^{0} \quad (быстро)$$

Большая степень кислотной диссоциации *цис*-$Pt(NH_3)_2Cl_4$ по сравнению с *транс*-изомером хорошо согласуется с большей кислотностью *цис*-$[PtPn_2Cl_2]^{2+}$ и *цис*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ по сравнению с соответствующими *транс*-изомерами и может найти объяснение в более сильном взаимном отталкивании протонов (стр. 390).

Подчеркивая важность дальнейших исследований кинетики реакций замещения у производных Pt(IV), нужно еще отметить, что указанный в табл. 49 повышенный порядок реакций относительно концентрации комплекса может снижаться и приближаться к единице при переходе к более разбавленным растворам.

8. О ВЛИЯНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Часть данных, приведенных выше, отражает константы скорости реакций замещения во внутренней сфере комплексных соединений, относящиеся к одной температуре. Другая часть данных охватывает интервал различных температур и дает возможность найти значения

энергии активации и предэкспоненциального множителя. Из табл. 42, 45—48 можно видеть, что нередко встречаются такие случаи, когда реакция с большим значением энергии активации протекает быстрее, чем реакция с меньшей энергией активации за счет величины предэкспоненциального множителя. Несомненно, следует стремиться к тому, чтобы кинетические исследования проводились в значительном интервале температур. Результаты, полученные при этом, можно рассматривать не только в свете классического уравнения Аррениуса

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

где K — константа скорости реакции, E — энергия активации, A — фактор частоты, который с точки зрения теории соударений представляет собой произведение стерического фактора P и числа соударений Z. Физический смысл фактора P не всегда может быть достаточно ясен, и это явилось одной из причин замены теории соударений теорией переходного состояния. Согласно теории переходного состояния, константа реакции второго порядка может быть выражена уравнением

$$K = k' \frac{k_1 T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

где K — константа скорости реакции, k' — коэффициент пропорциональности, k_1 — константа Больцмана, h — константа Планка, ΔS — энтропия активации, выраженная в энтропийных единицах, а E — теплота активации (в *ккал/моль*).

При расчетах энтропии активации коэффициент k' условно принимается равным единице. В свете теории переходного состояния предэкспоненциальный фактор теории соударений входит в выражение энтропии активации. Энтропия активации отражает общее изменение энтропии обеих реагирующих частиц и растворителя при осуществлении переходного состояния. Разложение величины ΔS на отдельные члены, относящиеся к самой реакции замещения и к изменению состояния растворителя, в общем случае не является однозначным [20].

Кроме температуры, скорость реакций замещения может зависеть от природы растворителя, присутствующих в системе катализаторов, освещения, природы внешнесферных частиц и т. п. Влияние некоторых из этих факторов будет рассмотрено в главе XI.

9. О ВНУТРИСФЕРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВКАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

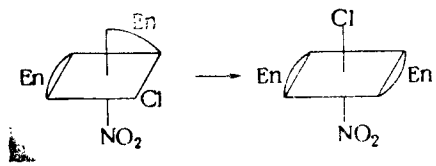
О внутрисферных перегруппировках уже говорилось при рассмотрении стереохимии соединений с к. ч. 6. Тут имеются в виду взаимные превращения геометрических и оптических изомеров. Вернер [21],

изучавший такие превращения на производных Co(III), высказал некоторые положения о механизме реакций, затрагивающих центральный атом комплекса. Он полагал, что атом кобальта, окруженный шестью заместителями, все же способен притягивать и группы, находящиеся вне комплекса. Величина этого притяжения, по Вернеру, зависит от природы внешнесферной группы. С наибольшей силой должны притягиваться группы, способные к наиболее прочному неионогенному сочетанию с центральным атомом. Это притягивающее действие центрального атома в общем случае неодинаково по различным направлениям, причем направление максимального притяжения зависит от состава и строения комплексного иона. Указанное притяжение обусловливает как самый факт втягивания внешнесферной группы в состав комплексного радикала, так и место, которое займет вступающая группа. Но так как комплексные ионы, в которые входят новые группы, являются координационно-насыщенными, то вступление в комплекс новой группы должно сопровождаться вытеснением одного из первоначальных заместителей. При этом, согласно Вернеру, удаляется наиболее слабо связанная группа совершенно независимо от ее положения к месту присоединения вновь вступающей группы. Тем самым вновь вступающая группа, как правило, отнюдь не становится на место уходящей, что и может привести к пространственным перемещениям. Подобная схема позволяет понять самый факт перегруппировок при реакциях, затрагивающих центральный атом комплекса, однако ее нелегко согласовать с представлением о координационной насыщенности соединений с к. ч. 6. Далее, эта схема не учитывает взаимного влияния координированных групп и не позволяет предсказывать направление превращения. В связи с этим, естественно, были сделаны новые попытки истолкования механизма пространственных перегруппировок. Теория механизма внутрисферных перегруппировок была в 1937 г. разработана Б. В. Некрасовым.

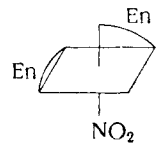
Некрасов исходит именно из представления о координационной насыщенности октаэдрической конфигурации. Он полагает, что первым актом любой внутрисферной перегруппировки является отрыв одного координированного заместителя с образованием координационно-ненасыщенного соединения. Легкость такого отрыва зависит от прочности связи соответствующего заместителя с центральным ионом, которая в свою очередь зависит от ряда факторов (например, природы центрального иона и заместителя, *транс*-влияния противолежащей группы и т. п.). Оценка вероятности отрыва того или иного заместителя может быть произведена на основании сопоставления теоретических и экспериментальных данных. После отрыва заместителя свободное координационное место может заместиться какой-либо частицей извне (молекулой растворителя, какой-нибудь иной частицей, находящейся в растворе, или даже только что отщепившейся частицей) или может произойти внутрисферная перегруппировка, в результате которой вакантным окажется другое место, которое и будет занято частицей извне.

Из сказанного очевидно, что в общем случае при взаимодействии какого-либо геометрического изомера с группой, способной вступить в комплекс, должно возникнуть по крайней мере два продукта реакции. В частных случаях, когда одно из возможных направлений превращения решительно преобладает, выход соответствующего продукта реакции может оказаться практически количественным.

Теория Б. В. Некрасова на основе принципа *транс*-влияния устанавливает, что в смеси образующихся продуктов реакции преобладающим должен быть продукт, в котором наиболее лабильная (в смысле отщепления) группа находится в *транс*-положении к группе, обладающей максимальным *транс*-влиянием. Если возможно установить заранее, который из заместителей является наиболее лабильным и который обладает наибольшей величиной *транс*-влияния, то преобладающее направление превращения может быть предсказано. В тех случаях, когда отдельные способные к отрыву группы мало отличаются по эффективной прочности связи с центральным ионом, весьма существенную роль в определении течения превращения играет также соотношение действующих масс соответствующих групп. Кроме того, часто направление превращения определяется величиной растворимости образующихся соединений. Для конкретизации сказанного рассмотрим в качестве простейшего примера случай изомеризации согласно схеме

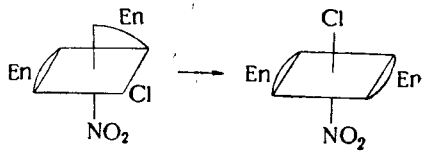


самопроизвольно протекающей в водном растворе *цис*-изомера. Наиболее лабильным заместителем в исходном комплексе бесспорно является хлор, отрыв которого ведет к возникновению следующего ненасыщенного радикала:



Этот ненасыщенный радикал может либо вновь присоединить из окружающей среды ион хлора (или молекулу воды), либо предварительно претерпеть перегруппировку в направлении выполнения вышеупомянутого условия, согласно которому наиболее лабильная

в смысле отщепления группа должна находиться в *транс*-положении к группе, обладающей максимальным *транс*-влиянием. Так как из всех заместителей, находящихся во внутренней сфере рассматриваемого комплекса, наибольшим *транс*-влиянием обладает группа NO_2^-, то наблюдается перегруппировка согласно схеме:

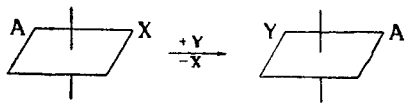


Точно так же можно ожидать, что при действии KSCN на 1,2-$[CoEn_2(NCS)Cl]Cl$ за первичным актом отрыва от комплекса иона хлора (наиболее лабильный заместитель) должна последовать перегруппировка, в результате которой в *транс*-положении друг к другу окажутся группы NCS.

Как уже было указано на стр. 474, в основе теории Некрасова лежит представление о механизме, который сейчас принято обозначать как S_N1-механизм. Эффективное пользование теорией Некрасова требует знания величины *транс*-влияния групп, координированных при ионе Co^{3+} (см. главу VIII).

За последние годы вопросами механизма молекулярных перегруппировок занимались школа Ингольда в Англии, а также Басоло и Пирсон в США. По-видимому, эти авторы не знали о работе Некрасова.

Броун, Ингольд и Найхольм [22] высказали гипотезу о том, что взаимные превращения оптических и геометрических изомеров осуществляются при посредстве так называемого смещения по ребру (edge displacement). Схема такого смещения изображена на прилагаемом чертеже:



За отрывом группы X следует «скольжение по ребру» группы A, которая становится на место X, а на место A становится новая группа Y.

Как английские, так и американские авторы считают, что процессы замещения могут идти как через промежуточно образующийся радикал с к. ч. 5 (диссоциационный или S_N1-механизм), так и с к. ч. 7 (ассоциативный или S_N2-механизм).

Басоло и Пирсон [23] высказали определенные представления о геометрическом строении этих промежуточных продуктов и о связи

этого строения с природой продуктов при реакциях замещения. Они считают, что ненасыщенный радикал с к. ч. 5 может иметь строение тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды. Радикал с к. ч. 7 соответственно может представлять собой либо пентагональную бипирамиду, либо октаэдр, в котором седьмая присоединенная группа находится на одной из граней. Обе последние конфигурации стереохимически эквивалентны.

Указанные авторы подробно рассмотрели с точки зрения теории поля лигандов условия образования тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды. Имеются в виду число *d*-электронов центрального атома и донорно-акцепторные свойства лигандов.

Многие исследователи, начиная с Оргела [24] и Кликсбюлля Иергенсена [25], неоднократно высказывали идею, что скорость внутрисферных реакций обмена и замещения должна зависеть от величины энергии стабилизации комплекса за счет кристаллического поля. С этой точки зрения стабилизация должна способствовать уменьшению лабильности и повышению инертности комплекса. При образовании промежуточных продуктов, отвечающих конфигурациям тетрагональной пирамиды, тригональной бипирамиды (варианты механизма S_N1) или пентагональной бипирамиды (один из вариантов механизма S_N2), величина энергии стабилизации, иногда обозначаемая как CFSE, естественно меняется, и логично считать, что то промежуточное состояние, осуществление которого связано с наименьшей потерей CFSE, должно быть предпочтительным.

Подобные рассуждения должны быть справедливы по отношению к комплексам, у которых реакционная способность симбатна прочности, т. е. для таких комплексов, у которых нет расхождения между термодинамическими и кинетическими свойствами.

С этих позиций октаэдрические комплексы, образуемые центральными атомами типа d^0, d^1 и d^2, должны показывать бо́льшую лабильность, нежели комплексы с центральными атомами d^3, а также диамагнитные комплексы типа d^6 и d^8. Наряду с этим в случае диссоциационного механизма (S_N1) конфигурация тетрагональной пирамиды энергетически предпочтительнее конфигурации тригональной бипирамиды. Однако вероятность возникновения этой последней конфигурации может сильно увеличиться при наличии лигандов, способных дать π-связь с центральным атомом за счет смещения электронов лиганда к металлу (стр. 361).

Стереохимические схемы реакций *цис*- и *транс*-MeA_4BX с вновь вступающей группой Y в соответствии с механизмом S_N1 показаны на рис. 59.

Аналогичные схемы для ассоциативного механизма (S_N2) даны на рис. 60. Схема *цис*- и *транс*-атаки дана на рис. 61.

Сделав простейшие предположения о направлениях присоединения вновь вступающих групп, Басоло и Пирсон оказались в состоянии подсчитать относительные количества изомерных продуктов, которые должны образоваться при разных механизмах замещения. Результаты такого подсчета сопоставлены в табл. 50.

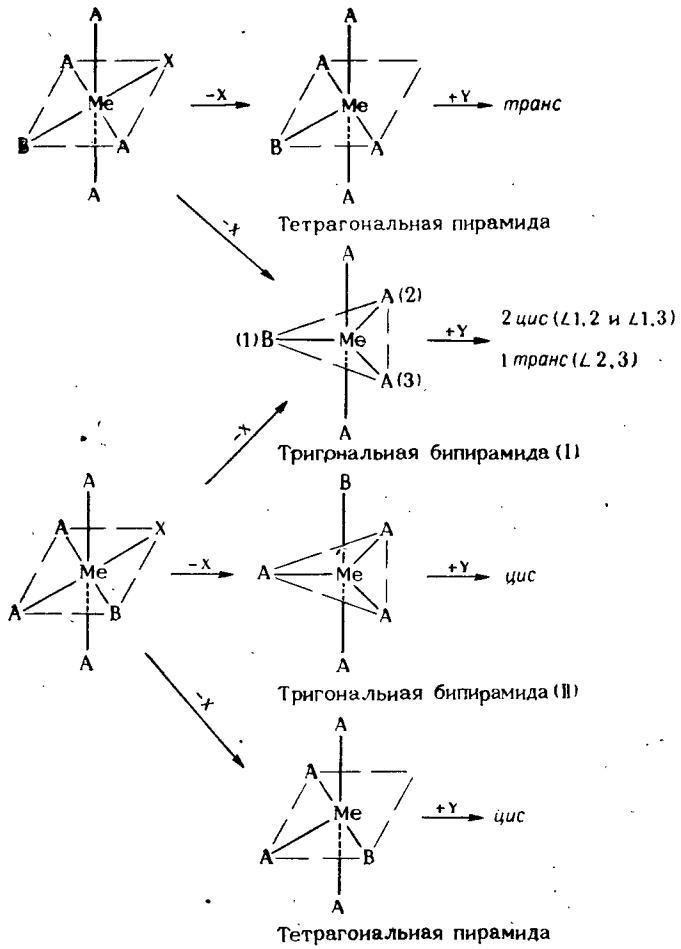


Рис. 59. Стереохимические изменения, имеющие место при взаимодействии *цис-* и *транс*-MeA_4BX с Y по диссоциационному механизму (S_N1) при посредстве промежуточного образования тетрагональной пирамиды или тригональной бипирамиды.

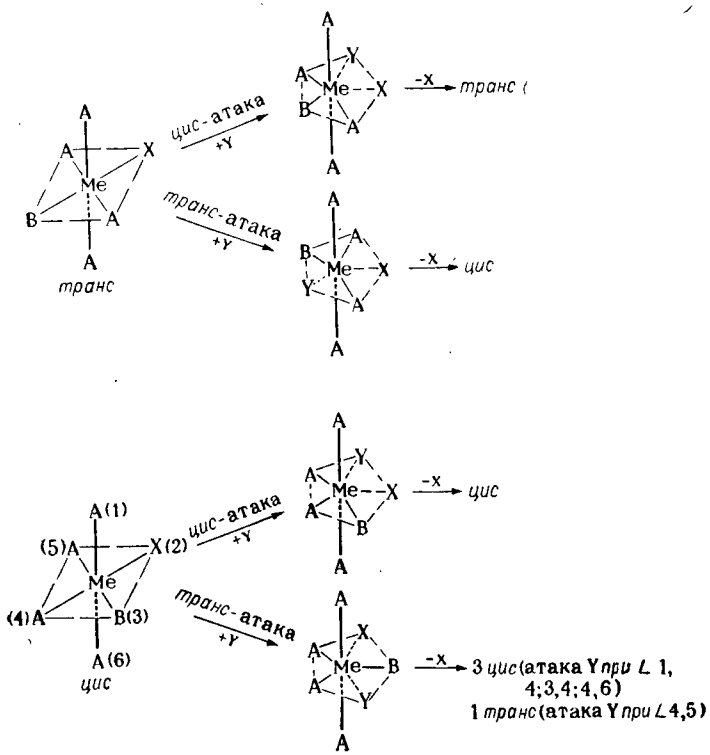


Рис. 60. Стереохимические изменения, имеющие место при реакции *цис-* и *транс*-MeA_4BX с Y по ассоциативному механизму (S_N2) при посредстве промежуточного образования пентагональной бипирамиды.

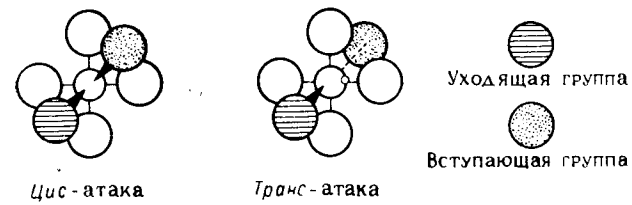


Рис. 61. Расположение лигандов в октаэдрическом комплексе в переходном состоянии при приближении к передней плоскости октаэдра (*цис*-атака) и задней плоскости октаэдра (*транс*-атака). Один из инертных лигандов не показан.

Таблица 50

Количества изомерных продуктов (в %) при разных механизмах замещения

Исходный комплекс	Диссоциационный механизм S_N1				Ассоциативный механизм S_N2			
	тетрагональная пирамида		тригональная бипирамида		цис-атака		транс-атака	
	цис	*транс*	*цис*	*транс*	*цис*	*транс*	*цис*	*транс*
Транс-MeA_4BX . . .	0	100	66,6	33,3	0	100	100	0
Цис-MeA_4BX	100	0	83,3	16,6	100	0	75	25
D-$Me(AA)_2BX$ . . .	*D* 100	0	*D* 33,3; *DL* 50	16,6	*D* 100	0	*D* 33,3; *L* 33,3	33,3

Вернер в своих классических работах разделял *цис-* и *транс*-изомеры, получавшиеся в процессе реакций замещения. Можно было опасаться, что при такой методике относительные количества изомеров могли меняться за счет смещения равновесий в процессе разделения солей. Указанное возражение отпадает, если вместо разделения солей пользоваться спектрофотометрической методикой, впервые примененной для изучения взаимного превращения геометрически изомерных кобальтиаков в водном растворе А. Е. Успенским и К. В. Чибисовым [26] еще в 1927 г. Спектрофотометрическим методом в дальнейшем широко пользовались английские и американские химики. Рассмотрение табл. 50 показывает, что для указанных типов комплексов и при сделанных допущениях нет возможности по характеру полученных продуктов отличить S_N1-механизм с промежуточным образованием тетрагональной пирамиды от S_N2-механизма в случае *цис*-атаки.

Однако S_N2-механизм в случае *транс*-атаки дает для исходного комплекса типа *транс*-MeA_4BX продукты, резко отличающиеся от тех, которые должны были бы образоваться за счет S_N1-механизма (как с промежуточным образованием тетрагональной пирамиды, так и тригональной бипирамиды).

Сопоставляя теорию Некрасова с новейшими исследованиями, следует отметить, что в этих последних допускается как диссоциационный, так и ассоциативный механизм реакций замещения. Кроме того, дается детальное рассмотрение геометрической структуры промежуточных комплексов. В теории Некрасова предсказание природы продукта реакции основано на учете взаимного влияния координированных групп и лабильности связи отдельных заместителей. Если эти параметры учитывать правильно, то предсказания могут быть эффективными. Однако мы уже знаем (см. главу VIII), что по вопросу о расположении лигандов по величине *транс*-влияния во внутренней сфере производных Co(III) существуют различные мнения. В основе расчетов Басоло и Пирсона лежат статистические и энергетические соображения без достаточного учета взаимного влияния групп.

Можно полагать, что все специфические особенности реакций замещения вряд ли могут получить исчерпывающее объяснение на основе какого-нибудь одного из указанных способов подхода.

В заключение следует указать, что имеется ряд исследований по кинетике процессов изомеризации и рацемизации октаэдрически построенных комплексов разных металлов. Не вдаваясь в подробный анализ имеющихся данных, можно все же констатировать, что процессы взаимного превращения *цис-транс*-изомеров, а также процессы инактивации оптически деятельных комплексов принципиально могут происходить как интермолекулярным, так и интрамолекулярным путем. В качестве примера взаимного превращения *цис-транс*-изомеров можно привести случай *цис-* и *транс*-ионов состава $[CoEn_2Cl_2]^+$. Эттль и Джонсон [27], используя радиоактивный изотоп хлора, смогли показать, что в водном растворе изомеризация осуществляется при посредстве сольватационных равновесий типа:

$$\begin{array}{ccc} \textit{цис}\text{-}[CoEn_2Cl_2]^+ + H_2O & \rightleftarrows & \textit{цис}\text{-}[CoEn_2H_2OCl]^{2+} + Cl^- \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \textit{транс}\text{-}[CoEn_2Cl_2]^+ + H_2O & \rightleftarrows & \textit{транс}\text{-}[CoEn_2H_2OCl]^{2+} + Cl^- \end{array}$$

В данном случае изомеризация происходит в процессе акватации изомеров. Броун и Найхольм [28] показали, что такая изомеризация имеет место и в среде метилового спирта. При 35,8° С полупериод превращения *цис*-$[CoEn_2Cl_2]^+$ фиолетового цвета в *транс*-изомер зеленого цвета составляет 130 *мин*. Если взять левовращающий антипод *l*-$[CoEn_2Cl_2]^+$, то можно установить, что инактивация при 35,8° С примерно на 80% обусловлена переходом в оптически недеятельную *транс*-форму и примерно на 20% истинной рацемизацией. Инактивация, по-видимому, идет по S_N1-механизму в соответствии со схемой:

$$l\text{-}\textit{цис}\text{-}[CoEn_2Cl_2]^+ \xrightarrow{\text{медленно}} [CoEn_2Cl]^{2+} \begin{cases} \xrightarrow{\text{быстро}} \textit{транс}\text{-}[CoEn_2Cl_2]^+ \\ \xrightarrow{\text{быстро}} dl\text{-}\textit{цис}\text{-}[CoEn_2Cl_2]^+ \end{cases}$$

Далее, можно упомянуть данные относительно *цис-транс*-изомеризации иона $[CoEn_2X_2]^{n+}$ (где X — H_2O и OH^-).

Согласно Я. Бьерруму и С. Расмуссену [29], при концентрации комплексов равной $10^{-2}\,M$, концентрации $NaNO_3$, равной 1,0 *M*, и температуре 25° С имеют место следующие отношения:

	$(H_2O)_2$	$(H_2O)OH$	$(OH)_2$
Отношение концентрации $\frac{\textit{цис}}{\textit{транс}}$ при равновесии	58	1,42	0,80
Полупериод изомеризации, *мин*	637	Очень быстро	1500

Можно видеть, что наиболее быстро изомеризация идет для аквогидроксо-иона, много медленнее для диакво-иона и еще медленнее для дигидроксо-иона. Медленное течение реакции в случае дигидроксо-иона может быть поставлено в связь с большей прочностью связи Co—OH по сравнению с Co—OH_2. Быстрое протекание изомеризации в случае аквогидроксо-иона, быть может, обусловлено тем, что для изомеризации здесь достаточно размыкания одного конца одного этилендиаминового цикла.

Кроме того, некоторую роль здесь может играть лабилизация координированной молекулы воды за счет π-связи группы OH^- с кобальтом, допускаемой Басоло и Пирсоном (ср. стр. 361).

Возвращаясь к вопросу о возможных механизмах инактивации оптически деятельных соединений, нужно указать, что эти процессы могут быть обусловлены нарушением оптически деятельной конфигурации из-за отрыва одной из циклически связанных групп или же за счет перестройки внутренней сферы. Кстати, сам по себе отрыв одного из координированных циклов без перестройки внутренней сферы может и не сопровождаться потерей оптической активности из-за присоединения на место отщепившегося циклического заместителя двух молекул растворителя в *цис*-положении друг к другу.

Джонсон [30] показал, что рацемизация некоторых оптически деятельных комплексных солей может происходить и в кристаллическом состоянии, т. е. несомненно за счет внутримолекулярной перегруппировки без какого бы то ни было нарушения состава внутренней сферы. Этот очень интересный факт, однако, еще не дает возможности утверждать, что рацемизация соответствующих ионов в *растворе* протекает по тому же механизму. При изучении рацемизации в растворах оптически деятельных ионов типа $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(o\text{-}Ph)_3]^{2+}$ или $[Ni(o\text{-}Ph)_3]^{2+}$ обычно сравнивают скорость диссоциации лиганда и скорость потери оптической активности.

Скорость диссоциации координированных лигандов может изучаться либо методом изотопного обмена, либо спектрофотометрическим путем.

Так, для оптически деятельного иона $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ на опыте было показано, что скорость инактивации гораздо больше, чем скорость изотопного обмена в системе $[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + \overset{*}{C_2O_4^{2-}}$. Следовательно, потеря активности обусловлена внутримолекулярной перегруппировкой. Наоборот, для оптически деятельных комплексных ионов $[Ni(o\text{-}Ph)_3]^{2+}$ и $[Ni(Dp)_3]^{2+}$ скорость отщепления молекул *o*-Ph и Dp в кислом растворе значительно больше скорости инактивации.

10. О СВОЕОБРАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ НАРУШЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕЛОСТИ КООРДИНИРОВАННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Гаррис и Стрэнкс [31] использовали изотоп C^{14} для изучения кинетики обмена между $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ и свободным карбонат-ионом. По мнению авторов, обмен идет через промежуточное образование $[Co(NH_3)_4H_2OHCO_3]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Это находится в согласии с данными К. В. Чибисова с сотрудниками (стр. 461). Хант, Рутенберг и Таубе [32] показали, что реакция

$$[Co(NH_3)_5CO_3]^+ + 2H_3O^+ \rightleftarrows [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + 2H_2O + CO_2$$

протекает таким образом, что связь Co(III) — кислород остается неразрушенной не менее чем на 99%. Этот факт, установленный с помощью O^{18}, с очевидностью свидетельствует о том, что CO_3^{2-}-ион в данном случае не покидает внутренней сферы как таковой, а расщепляется согласно схеме:

$$[(NH_3)_5Co{-}O{-}CO_2]^+ + 2H^+ \longrightarrow [(NH_3)_5Co{-}O\overset{H}{\underset{H}{<}}]^{3+} + CO_2$$

Как было указано выше (стр. 151), совершенно аналогичное явление наблюдается при образовании нитритосолей кобальта из аквосолей в слабокислом растворе. Подобные реакции в значительной мере аналогичны гидроксо- и амидореакциям (см. главу IX), обмену протонов на дейтроны в координированных молекулах аммиака и аминов (см. стр. 377), а также обнаруженному автором [33] совместно с Х. И. Гильденгершелем и Е. Н. Иньковой частичному омылению координированных молекул этиламина согласно схеме:

$$[Pt(NH_2C_2H_5)_4Cl_2]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Pt(NH_2C_2H_5)_3NH_2Cl_2]^+ + C_2H_5OH$$

11. РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Применение меченых атомов для изучения структуры и превращений комплексных соединений было начато в 1939 г. А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым, а также А. Е. Полесицким в СССР, Эттлем и Джонсоном в Англии и Лонгом в США.

Уже первые работы дали много важного и интересного материала. В дальнейшем исследования в указанном направлении продолжались как в СССР (работы в лаборатории автора, а также Я. А. Фиалкова и В. И. Спицына), так и за рубежом (работы Кельвина и Даффильда, Адамсона с сотрудниками, Лонга с сотрудниками, Таубе с сотрудниками, школы Ингольда и др.).

Основные достигнутые результаты могут быть сформулированы следующим образом:

1. Применение меченых атомов позволило проверить и обосновать стереохимию комплексных соединений, характеризующихся наличием шестерной и четверной координации. Этот же метод позволяет во многих случаях получить ценные данные о механизме реакций обмена, замещения, изомеризации, рацемизации и т. п.

2. Процессы обмена и замещения в комплексных соединениях могут протекать весьма различным путем. Все типы равновесий, характерных для данного комплексного иона в растворе, могут играть существенную роль в процессах обмена. Имеются в виду ионные, сольватационные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и миграционные равновесия. Установление таких равновесий может сопровождаться образованием промежуточных форм (молекулярные соединения, ионные пары, свободные радикалы), которые могут принимать участие в реакциях обмена.

Изменение температур и концентраций может повлечь за собой изменение относительной роли отдельных механизмов обмена, возможных в данной системе.

3. Скорость изотопного обмена в данном комплексном ионе может сильно изменяться в зависимости от природы растворителя, наличия катализаторов и условий освещения.

4. Продолжительность жизни связи металл — лиганд может быть очень различной для отдельных представителей класса прочных комплексов (при прочих равных условиях). Так, связь железо — циан долгое время остается ненарушенной, в то время как связь платина — циан (например в $K_2[Pt(CN)_4]$) все время нарушается и воссоздается.

5. На основе имеющегося экспериментального материала часто подразделяют все комплексы на *лабильные*, т. е. такие, в которых координированные группы легко вступают в изотопный обмен с соответствующими группами, находящимися в растворе, и на *инертные*, где подобного обмена практически нет или он происходит очень медленно. Речь здесь идет в первую очередь об обмене лигандов, так как обмен комплекса с центральным атомом, как правило, идет с гораздо большим трудом. Подобное деление часто практически удобно, однако не следует забывать того, что сказано в п. 3.

6. Лабильность или инертность комплекса зависит: а) от природы центрального атома, б) от природы координированного лиганда и в) от экспериментальных условий.

Таубе [34] пытался связать лабильность или инертность комплекса со структурой электронной оболочки центрального атома. Согласно Таубе, наличие у центрального атома вакантных *d*-ячеек способствует лабильности, а отсутствие подобных ячеек — инертности комплекса.

В ряде случаев взгляды Таубе находятся в согласии с экспериментальными данными. Однако установленные в нашей лаборатории далее упоминаемые факты, подчеркивающие роль других указанных факторов, а именно природы координированных лигандов и природы растворителя, наглядно показывают, что гипотеза Таубе не свободна от исключений.

7. Скорость обмена координированных лигандов отнюдь не всегда определяется прочностью комплексного иона в смысле вторичной диссоциации на ионы (или, что то же самое, величиной константы нестойкости). В ряде изученных нами систем наблюдаются обратные соотношения.

Впервые это было показано Л. Е. Никольской и автором [35] еще в 1949 г. на системах $K_2PtX_4 + 4\overset{*}{X}^-$ (где X — Cl^-, Br^-, I^-, CN^-). Прочность этих соединений нарастает согласно ряду $Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$ и в том же порядке нарастает скорость изотопного обмена.

Отсутствие соответствия между величиной термодинамической прочности и скорости изотопного обмена было на ряде других систем независимо отмечено Адамсоном [36] и его сотрудниками в 1950 г.

Аналогичные результаты позднее были получены также в работе Мак-Диармида и Холла [37], опубликованной в 1954 г. Однако системы $K_2PtX_4 + 4\overset{*}{X}^-$ особенно интересны тем, что тут не только нет соответствия между величиной термодинамической прочности и скорости обмена, но наблюдается отчетливо выраженное обратное соответствие. При этом необходимо отметить, что ряд лигандов $Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$ в то же время является и рядом по величине производимого *транс*-влияния во внутренней сфере комплексов Pt(II).

Данные, имеющиеся по скорости изотопного обмена в системах $K_2PtX_6 + 6\overset{*}{X}^-$, также говорят за то, что при прочих равных условиях скорость обмена в иодидной системе больше, чем в бромидной и много больше, чем в хлоридной. Такая последовательность ионов галогенов соответствует как величине их тенденции к комплексообразованию с Pt(IV), так и величине *транс*-влияния во внутренней сфере Pt(IV).

В главе VIII мы уже неоднократно встречались с обратным соотношением между термодинамической прочностью и скоростью реакций обмена и замещения. Причины подобного явления могут быть связаны либо с тем, что реакция обмена идет через промежуточное образование ионов типа PtX_5^{3-}, либо с тем, что обмен осуществляется через посредство редокс-превращений, либо за счет различия в скорости установления соответствующих сольватационных равновесий. Большое разнообразие механизмов обмена в разных комплексных системах может быть приведено в согласие с тремя причинами

обратного соответствия. Так, отмеченная в литературе относительная легкость образования в растворах ионов $Ni(CN)_5^{3-}$, $PdCl_5^{3-}$ и $PdBr_5^{3-}$ показывает, что в системах $K_2Ni(CN)_4 + 4KCN$ или $K_2PdCl_4 + 4KCl$ обмен может происходить на основе ассоциативного механизма. Правда, в случае палладиевых систем обмен может происходить через промежуточно образующиеся акво-ионы, причем относительная вероятность каждого механизма зависит от экспериментальных условий и, в частности, от концентрации свободных ионов хлора. Редокс-процессы, по-видимому, играют существенную роль при реакциях обмена в ионах типа PtX_6^{2-}. Как уже было указано на стр. 405, для этих ионов характерно наличие равновесий, обусловленных внутрисферным окислительно-восстановительным взаимодействием между центральным ионом и координированными ионами галогенов. Что касается изотопного обмена в системах $K_2PtBr_4 + 4KBr$ и $K_2PtCl_4 + 4KCl$, то здесь, как будет видно из далее приведенных кинетических данных, основную роль играет скорость установления сольватационных равновесий типа:

$$PtBr_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtBr_3H_2O^- + Br^-$$

Аналогичные соотношения характерны и для большинства других изученных производных Pt(II).

8. Из всего сказанного выше явствует, что величина скорости изотопного обмена не может рассматриваться как критерий «ионной» или «ковалентной» связи лигандов в комплексе.

9. Быстрый обмен, *в общем*, более характерен для комплексов с к. ч. 4, чем для комплексов с к. ч. 6.

12. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ЗАМЕЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Одной из первых и методически важных работ по кинетике изотопного обмена в комплексах была работа Кальвина и Даффильда [38]. Ф. М. Филинов и автор [39] этой книги еще в 1941 г. показали, что в системе $CuGl_2 + \overset{*}{C}uSO_4$ в условиях нагревания водного раствора идет обмен ионами меди между комплексом и гидратированными ионами Cu^{2+}. Кальвин и Даффильд изучили кинетику обмена ряда внутрикомплексных производных Cu(II) с меченым по меди ацетатом меди в пиридиновом растворе. Они смогли показать, что в изученных ими системах имело место нормальное соответствие между термодинамической прочностью комплексов и скоростью изотопного обмена (чем прочнее комплекс, тем медленнее обмен). Далее, они установили, что в определенных условиях скорость обмена пропорциональна произведению концентраций комплекса и иона Cu^{2+}. Авторы пришли к выводу о невозможности согласования полученных данных

с представлением о том, что обмен идет через посредство полной диссоциации и рекомбинации исходных комплексов. Они допускают прямое замещение центрального атома комплекса при столкновении с ионом меди или молекулой ацетата меди.

Басоло и Пирсон [40] считают более правдоподобным механизм, связанный со ступенчатой диссоциацией комплекса меди, сопровождаемой комплексообразованием отрывающегося (или размыкающегося) циклического лиганда со свободным ионом меди.

Допущение Басоло и Пирсона кажется нам более вероятным. На примере изучавшегося нами в отношении изотопного обмена гликоколята меди можно себе представить, что $CuGl_2$ частично находится в растворе в виде «разомкнутого» комплекса $Cu\begin{matrix}NH_2CH_2COO^-\\NH_2CH_2COO^-\end{matrix}$. Такой комплекс при столкновении с ионом Cu^{2+} может образовать ион $\left\{Cu\begin{matrix}NH_2CH_2COO\\NH_2CH_2COO\end{matrix}\overset{*}{C}u\right\}^{2+}$, в составе которого отрывающаяся от исходного иона меди аминогруппа легко может присоединиться к новому иону меди.

Данные Кальвина и Даффильда относятся к обмену центрального атома в комплексе, т. е. по сути дела к реакции, при которой лиганды отрываются от одного центрального атома и присоединяются к другому. Чем более прочной и инертной является связь центрального атома с координированными группами, тем менее вероятным является такой тип обмена. С этой точки зрения совершенно естественным представляется обнаруженное Ф. М. Филиновым и автором практическое отсутствие обмена центральными атомами в системах $(NH_4)_2\overset{*}{P}tCl_6 + Pt(NH_3)_2Cl_4$ и $\overset{*}{I}rCl_6^{2-}$ или $\overset{*}{I}rCl_6^{3-} + IrPy_2Cl_4$.

Обмен лигандов в комплексном ионе в общем случае должен быть более распространенным явлением, так как для его осуществления достаточно обратимого отщепления хотя бы одного из координированных лигандов. Одной из первых работ по изучению кинетики обмена лигандов является работа Адамсона, Велькера и Райта [41] по изучению системы $K_3Mn(CN)_6 + \overset{*}{K}CN$. Авторы показали, что скорость обмена циана в комплексном ионе в интервале pH = 9,0—10,8 прямо пропорциональна концентрации комплекса и не зависит от концентрации находящихся в растворе ионов CN^-.

Сопоставляя все полученные данные, Адамсон и его сотрудники пришли к выводу, что обмен идет через образование аквокомплекса $Mn(CN)_6 \cdot H_2O^{3-}$. Скорость образования этого комплекса и определяет скорость изотопного обмена.

Г. А. Шагисултанова и А. А. Гринберг [42] изучили кинетику обмена брома в K_2PtBr_4 и K_2PtBr_6. Показано, что степень обмена брома в K_2PtBr_4 в изученных концентрационных пределах примерно пропорциональна концентрации комплексного иона и не зависит от концентрации в растворе KBr. Таким образом, реакция обмена

характеризуется нулевым порядком в отношении обмениваемого лиганда так же, как это имело место в работе Адамсона.

Независимость скорости обмена от концентрации бромида, а также обнаруженный авторами совместно с Л. Е. Никольской [43] эффект «возраста» раствора, т. е. увеличение скорости обмена в постоявшем растворе по сравнению со свежеприготовленным, дает достаточное основание для того, чтобы принять, что обмен идет через промежуточное образование акво-иона согласно схеме:

$$PtBr_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtBr_3H_2O^- + Br^-$$

Однако вряд ли это единственный путь обмена. Сопоставление периода полуобмена, наблюдавшегося в ранее произведенных работах автора совместно с Л. Е. Никольской, с периодом полуобмена, найденным Г. А. Шагисултановой, показывает, что величина периода полуобмена зависит от общей концентрации реагентов. Зависимость эта по характеру близка к требующейся для бимолекулярной реакции.

Скорость обмена в системе $PtBr_4^{2-} + 4\overset{*}{Br}^-$ в изученных концентрационных пределах хорошо согласуется с уравнением простого обмена $-\ln(1-F) = \frac{Rt(a+b)}{ab}$ (где F — степень обмена, R — скорость обмена, a и b — концентрации реагентов, выраженные в грамм-атомах брома на 1 *л*. Нахождение величин производных $\frac{d\lg R}{d\lg C}$ показало, что

$$\frac{d\lg R}{d\lg C_{PtBr_4^{2-}}} \approx 1, \quad \text{а} \quad \frac{d\lg R}{d\lg C_{Br^-}} \approx 0{,}3$$

Эти данные наводили на мысль, что обмен происходит не только по указанной выше схеме, но также за счет взаимодействия *комплексных* ионов друг с другом.

Отдельные факты подобного взаимодействия давно известны в химии комплексных соединений Pt(II). Достаточно вспомнить так называемую реакцию Везэ, протекающую согласно схеме:

$$K_2PtX_4 + K_2PtY_4 \rightleftarrows 2K_2PtX_2Y_2$$

В нашем случае взаимодействие могло бы происходить не только между одинаковыми ионами типа $PtBr_4^{2-}$ или $PtBr_3H_2O^-$, но и между различными. Автору и Г. А. Шагисултановой [44] удалось экспериментально показать, что реакция изотопного обмена бромом между солями состава $Pt(NH_3)_2Br_2$ и K_2PtBr_4 протекает значительно быстрее, чем соответствующая реакция между K_2PtBr_4 и свободными ионами брома. При этом скорость обмена между *транс*-$Pt(NH_3)_2Br_2$ и K_2PtBr_4 заметно больше, чем в случае *цис*-$Pt(NH_3)_2Br_2$. Авторы полагают, что обмен идет через посредство миграции брома в промежуточно образующихся

ионных парах типа $\{Pt(NH_3)_2H_2O\overset{*}{Br}\cdot PtBr_4\}^-$ или солях типа $[Pt(NH_3)_2H_2OBr]_2[PtBr_4]$.

В большой и интересной работе Грентема, Эльмана и Мартина [45] удалось убедительно доказать, что акватационный механизм обмена является основным также в системе $K_2PtCl_4 + KCl$. И здесь главный путь обмена соответствует схеме

$$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtCl_3H_2O^- + Cl^-$$

Скорость обмена пропорциональна концентрации комплекса и не зависит от концентрации ионов хлора. Детальное изучение этой системы показало, что наряду с указанной основной схемой следует допустить также вторичную реакцию:

$$[PtCl_3H_2O]^- + \overset{*}{Cl}^- \rightleftarrows [Pt\overset{*}{Cl}_3H_2O]^- + Cl^-$$

Авторы полагают, что этот последний процесс, на долю которого в изученных условиях приходится не более 10% наблюдаемого обмена, происходит не за счет второй ступени гидратации иона $PtCl_4^{2-}$, а за счет непосредственного обмена координированного хлора в ионе $PtCl_3H_2O^-$ на свободные ионы хлора из раствора.

Очень интересно, что американские авторы не обнаружили для системы $PtCl_4^{2-} + Cl^-$ зависимости величины периода полуобмена от общей концентрации реагентов.

Л. Е. Никольская и автор [46] показали, что период полуобмена в системе $PtCl_4^{2-} + \overset{*}{Cl}^-$ очень сильно зависит от природы растворителя. Так, соответствующая величина в воде составляет, по данным Грентема и др., при 25° С около 14 *ч*. В ацетоне при тех же концентрациях и температурах период полуобмена близок к 170 *ч*.

Столь сильное замедление обмена в ацетоне, очевидно, связано с гораздо меньшей тенденцией молекулы ацетона к координации около атома Pt(II), а возможно, и с меньшей диэлектрической постоянной ацетона.

Еще больший эффект растворителя можно видеть на системе $K_2Pt(SCN)_4 + 4K\overset{*}{S}CN$ (или $KS\overset{*}{C}N$). Кинетика для этой системы в водном растворе была изучена С. С. Борзаковой [47], а в ацетоновом растворе Л. Е. Никольской [46].

Уравнение простого обмена оказалось приложимым в обоих растворителях. В данной системе наблюдается большой нулевой обмен, особенно резко выраженный в водном растворе. В этой последней системе в определенном интервале концентраций скорость обмена пропорциональна второй степени концентрации комплекса и второй же степени концентрации иона SCN^-. Авторы объясняли эти результаты при помощи допущения гипотетического механизма, предполагающего диспропорционирование иона $Pt^{II}(SCN)_4^{2-}$ на ионы $Pt^{I}(SCN)_4^{3-}$ и $Pt^{III}(SCN)_4^-$.

С переходом к более разбавленным растворам механизм обмена претерпевает изменение, однако все же скорость обмена остается зависящей не только от концентрации комплекса, но и от концентрации лиганда. С учетом поправки на нулевой обмен период полуобмена для системы $Pt(SCN)_4^{2-} + 4SCN^-$ в водном растворе ($C_{компл} = 0{,}55 \cdot 10^{-2}$, $C_{SCN^-} = 2{,}2 \cdot 10^{-2}$, $t = 25°$ С) равен 6—7 *мин*. В ацетоновом растворе при тех же условиях период полуобмена составляет 37 *ч*.

В упомянутых системах переход от водной среды к ацетоновой связан с резким замедлением обмена. Однако это не всегда так. И. И. Черняев [48] указывает на то, что, согласно данным Е. Ф. Карандашевой-Шубочкиной, скорость замещения хлора пиридином в диаминах Pt(IV) практически одинакова в воде и в ацетоне.

Автор совместно с В. Е. Мироновым [49] показал, что в комплексах ртути типа $Me_2[HgX_4]$ (где X — Cl^-, Br^-, I^-, CN^-) скорость изотопного обмена с соответствующими свободными ионами галогена настолько велика, что равновесное распределение активности происходит за доли секунды.

Тем самым ясно, что обычными методами изучать кинетику в этих системах нельзя. Однако Герц[50] показал, что это сделать можно, применяя метод ядерного магнитного резонанса. В работе Герца приводятся данные относительно величин скорости образования и диссоциации ряда комплексных бромидов и иодидов Hg(II), Cd(II) и Zn(II). Автор пришел к выводу, что в общем и целом рекомбинация составных частей комплексного иона протекает тем скорее, чем прочнее соответствующий комплекс. Наряду с этим было показано, что процессы изотопного обмена в более прочных комплексах ртути протекают заметно скорее, чем в менее прочных комплексах кадмия. Результаты опытов Герца показывают, что обнаруженное нами на производных Pt(II) соотношение — чем прочнее комплекс, тем быстрее обмен — имеет место и для некоторых производных других металлов. По Герцу, константы скорости диссоциации ионов $HgBr_3^-$ и $HgBr_4^{2-}$ согласно уравнениям

$$HgBr_3^- \rightleftarrows HgBr_2 + Br^- \quad \text{и} \quad HgBr_4^{2-} \rightleftarrows HgBr_3^- + Br^-$$

равны $2{,}5 \cdot 10^7$ *сек*$^{-1}$, а константы обратных реакций рекомбинации соответственно составляют $6{,}4 \cdot 10^9$ *моль*$^{-1} \cdot$ *сек*$^{-1}$ и $4{,}6 \cdot 10^8$ *моль*$^{-1} \cdot$ *сек*$^{-1}$.

Константы нестойкости представляют собой частное от деления константы скорости диссоциации комплекса на константу скорости его рекомбинации. Цифровое значение этого частного уменьшается по мере преобладания скорости рекомбинации над скоростью диссоциации. Из этого следует, что термодинамическая прочность комплекса действительно должна определяться скоростью рекомбинации составных частей комплексного иона. С другой стороны, частное от деления константы скорости диссоциации комплексного иона

на константу скорости его рекомбинации, т. е. величина константы нестойкости может оказаться одинаковой при очень сильно отличающихся абсолютных величинах числителя и знаменателя. Проводим соответствующее сравнение для ионов HgX_4^{2-} и PtX_4^{2-} (табл. 51).

Таблица 51

Константы нестойкости ацидокомплексов Hg(II) *и* Pt(II)

Ион	β_4^{-1}	k_4^{-1}	Ион	β_4^{-1}	k_4^{-1}
$HgCl_4^{2-}$	$9 \cdot 10^{-17}$	10^{-1}	$PtCl_4^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-17}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
$HgBr_4^{2-}$	$2{,}3 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$PtBr_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-21}$	$0{,}3 \cdot 10^{-2}$
HgI_4^{2-}	$5{,}2 \cdot 10^{-31}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	PtI_4^{2-}	$2{,}5 \cdot 10^{-30}$	—
$Hg(CN)_4^{2-}$	$3{,}2 \cdot 10^{-42}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$Pt(CN)_4^{2-}$	$1 \cdot 10^{-41}$	—

Автором уже ранее отмечалось близкое соответствие констант нестойкости систем PtX_4^{2-} и HgX_4^{2-} и наряду с этим подчеркивалось громадное различие в кинетическом характере этих систем. С помощью данных, полученных в лаборатории автора книги, а также данных Герца, это различие можно выразить количественно.

Так, для $PtBr_4^{2-}$

$$k_4^{-1} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-4}}{5{,}3 \cdot 10^{-2}} = 3 \cdot 10^{-3}$$

а для $HgBr_4^{2-}$

$$k_4^{-1} = \frac{2{,}5 \cdot 10^7}{4{,}6 \cdot 10^8} = 5 \cdot 10^{-2}$$

Интересно отметить, что $Hg(CN)_4^{2-}$ и $Pt(CN)_4^{2-}$ гораздо ближе друг к другу по лабильности, нежели $HgCl_4^{2-}$ и $PtCl_4^{2-}$. Рич и Таубе [51] показали, что в системе $AuCl_4^- - \overset{*}{Cl}^-$ изотопный обмен хлора примерно в 200 раз быстрее, чем в системе $PtCl_4^{2-} - \overset{*}{Cl}^-$. Скорость обмена в довольно широком интервале экспериментальных условий может быть выражена уравнением:

$$R = k_1 [AuCl_4^-] + k_2 [AuCl_4^-] [Cl^-]$$

Это означает, что в данной системе есть по крайней мере два пути обмена, причем один из них характеризуется независимостью скорости обмена от концентрации лиганда, а второй — наличием такой зависимости.

Второй путь обмена, который, по-видимому, может быть согласован с S_N2-механизмом, играет в случае золота гораздо большую

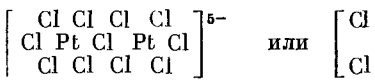
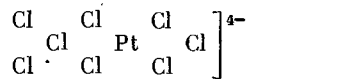
роль, чем в случае системы $K_2PtCl_4 + KCl$, изученной Грентемом, Эльманом и Мартином.

Рич и Таубе показали также, что скорость изотопного обмена в системах $[AuCl_4]^- - \overset{*}{Cl}^-$, $[PtCl_4]^{2-} - \overset{*}{Cl}^-$ и $[PtCl_6]^{2-} - \overset{*}{Cl}^-$ может сильно изменяться в зависимости от присутствия в системе примесей, способных вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие с обменивающимися компонентами.

Так, в системе $AuCl_4^- - \overset{*}{Cl}^-$ обмен ускоряется в присутствии «одноэлектронных» восстановителей типа Fe^{2+}, которые, по мнению авторов работы, могут восстанавливать $AuCl_4^-$ до лабильной формы $AuCl_4^{2-}$, быстрее реагирующей с ионами хлора (d^9-система).

В системе $PtCl_4^{2-} - \overset{*}{Cl}^-$ скорость обмена хлора увеличивается в присутствии «одноэлектронных» окислителей, образующих, согласно Таубе, промежуточную форму $PtCl_5^{2-}$, т. е. производное Pt(III). Наоборот, в системе $PtCl_6^{2-} - \overset{*}{Cl}^-$ ускорение обмена достигается за счет добавления восстановителей.

Р. Дрейер [52], подробно изучавший кинетику изотопного обмена в системах $PtCl_6^{2-} + \overset{*}{Cl}^-$, $PtCl_4^{2-} - PtCl_6^{2-}$, а также $PtCl_6^{2-} - \overset{*}{Br}^-$, подтвердил данные Таубе, но он полагает, что промежуточным комплексом является не производное Pt(III), а ионы типа

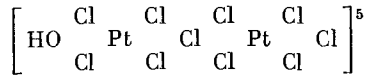
одновременно содержащие в своем составе Pt(II) и Pt(IV).

Подобного рода мостиковые промежуточные комплексы допускались также Басоло и его сотрудниками [53] для объяснения каталитического влияния производных Pt(II) на скорость реакций обмена и замещения в системах типа $PtEn_2X_2^{2+} + X^-$. Надо, однако, указать, что прямых доказательств образования ионов типа $[Pt_2Cl_{10}]^{4-}$ или $[Pt_2Cl_{11}]^{5-}$ пока еще нет. Образованию таких ионов должно противодействовать кулоновское отталкивание одноименно заряженных частиц.

Снижение заряда комплексных анионов за счет частичного замещения координированных ионов хлора водой должно содействовать облегчению образования молекулярных соединений, одновременно содержащих Pt(II) и Pt(IV).

Другой путь снижения кулоновского барьера при взаимодействии одноименно заряженных ионов может состоять в образовании промежуточных продуктов с катионными мостиками. Возможно, что этот путь играет роль в таких явлениях, как, например, соосаждение ионов $PtBr_4^{2-}$ или $PtCl_4^{2-}$ с $Cs_2[PtBr_6]$ и $Cs_2[PtCl_6]$ при экспериментальных условиях, при которых ионы $PtBr_4^{2-}$ или $PtCl_4^{2-}$ не осаждаются ионами цезия.

Дрейер обнаружил также, что скорость изотопного обмена в системе $K_2PtCl_6 - \overset{*}{Cl}^-$ сильно зависит от концентрации HCl. При концентрации K_2PtCl_6, равной 10^{-2} M, период полуобмена в 0,06 н. растворе HCl меньше, чем в 1 н. или 0,2 н. растворе HCl. Дрейер полагает, что это обстоятельство связано с гидролизом $PtCl_6^{2-}$ и образованием ионов типа



Позднее Дрейер специально изучал гидролиз $K_2[PtCl_6]$ в водных растворах, применяя методы ионофореза и ионного обмена. Реакции шли в темноте при 50° С. Оказалось, что продуктами гидролиза являются не только ионы типа $PtCl_5OH^{2-}$ или $PtCl_4(OH)_2^{2-}$, но также незаряженные формы, не задерживающиеся катионитами и анионитами. Процентное содержание этих незаряженных соединений растет с уменьшением концентрации K_2PtCl_6 (Р. Дрейер и И. Дрейер [54]):

K_2PtCl_6, моль/л	Содержание незаряженных соединений, %
0,010	5
0,007	20
0,005	35
0,003	55
0,002	75
0,001	95

Анализ незаряженного соединения, по данным авторов работы, примерно соответствует формуле $Pt_2Cl(OH)_7(H_2O)_2$. Автор книги, отмечая большой интерес этих данных, считает, что подобные комплексы, разумеется, могут возникать лишь за счет взаимодействия друг с другом акво- и гидроксо-комплексов, образующихся при постепенном замещении координированных ионов хлора молекулами воды.

До сих пор мы касались систем, в которых происходил обмен координированными анионами. Однако имеются некоторые данные и по обмену координированных нейтральных молекул. Опыты С. С. Борзаковой [55] показали наличие быстро идущего обмена в системе

$$[Pt\{SC(NH_2)_2\}_4]^{2+} + 4\overset{*}{S}C(NH_2)_2 \quad (\text{или } \overset{*}{S}C(NH_2)_2)$$

а опыты Е. Н. Иньковой [56] — почти полное отсутствие сколько-нибудь быстрого обмена в системе $Pt(NH_2C_2H_5)_4^{2+} + 4\overset{*}{C}_2H_5NH_2$.

Как уже указывалось выше, по-видимому, быстрый обмен в симметричных комплексах типа PtA_4^{2+} или PtX_4^{2-} определяется величиной *транс*-влияния групп A или X*. В изученных пока производных Pd(II) скорость изотопного обмена, как правило, больше, чем у соответствующих производных Pt(II).

Скорость изотопного обмена свободного меченого этилендиамина с комплексными ионами состава $NiEn_3^{2+}$, $ZnEn_3^{2+}$, $CuEn_2^{2+}$ и $HgEn_2^{2+}$ очень велика, что указывает на быстро устанавливающееся равновесие, отвечающее первой ступени вторичной диссоциации этих комплексных ионов.

Особый интерес представляют данные по кинетике изотопного обмена воды, координированной при различных центральных ионах.

Соответствующая кинетика может быть изучена обычными методами только в тех случаях, когда реакция обмена протекает достаточно медленно, как например, для производных Cr(III). В большинстве случаев скорость обмена координированной воды столь велика, что ее можно изучать, лишь применяя метод ядерного магнитного резонанса. Опыты ставились с использованием изотопа кислорода O^{17}, так как в этом случае мы можем с уверенностью регистрировать вхождение и выхождение молекул воды из внутренней сферы комплекса. Соответствующие значения констант скорости, вычисленные по уравнению 1-го порядка при 26° С для реакции

$$Me(H_2\overset{*}{O})^{n+} + H_2O \rightleftarrows Me(H_2O)^{n+} + H_2\overset{*}{O}$$

приведены ниже (Р. Конник [57]).

	Нижний предел k_1, $сек^{-1}$
Mn^{2+}	$2 \cdot 10^7$
Cu^{2+}	$3 \cdot 10^6$
Co^{2+}	$3 \cdot 10^5$
Ni^{2+}	$3 \cdot 10^4$
Fe^{3+}	$2 \cdot 10^4$

Можно видеть, что скорость обмена воды очень сильно зависит от природы центрального иона акво-комплекса. Для сравнения укажем, что период полуобмена $\tau_{1/2}$ в системе $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2\overset{*}{O}$ при 25° С колеблется в пределах 17—58 ч (по данным Плейна и Ханта [58]).

Относительно кинетики реакций окисления и восстановления см. книгу Люиса и Вилкинса [20].

* Однако обмен в системе $Pt(NO_2)_4^{2-} + \overset{*}{N}O_2$ протекает относительно медленно [И. В. Мацко, Г. А. Шагисултанова, Ю. Е. Селянинов, ЖНХ, **10**, 1272 (1965)].

Глава XI

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЫЕ ГРУППЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. МНОГОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наши представления о различных важных группах комплексов были бы неполными, если не остановиться хотя бы вкратце на так называемых *многоядерных* комплексных соединениях. Нам уже трижды пришлось столкнуться с ними в предыдущем изложении: один раз — в главе о стереохимии комплексов с к. ч. 6, второй раз в связи с вопросом о валентной изомерии, третий раз — при рассмотрении равновесий в растворах комплексных соединений.

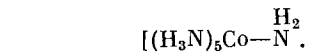
В первом случае уже было указано, что под термином многоядерных объединяются разнообразные группы комплексных соединений, характеризующихся тем, что в них имеется несколько координационных сфер, центральные атомы которых связаны в одно целое с помощью определенных атомов или групп атомов, называемых мостиками. Роль этих мостиков могут играть группы: OH, NH_2, O, O_2, CH_3COO и т. д. На стр. 137 указано, что число мостиков, связующих два центральных иона, не может превышать трех.

Объяснение этому факту было дано с точки зрения октаэдрической модели. Но так как при посредстве мостиков один центральный атом может быть связан с двумя или тремя другими центральными атомами, то очевидно, что должны существовать не только двухядерные, но также трех-, четырех- и вообще многоядерные комплексы, структура которых может быть весьма различна. Разнообразие многоядерных комплексов принципиально может очень резко увеличиться в случае, если сочетаться друг с другом будут не одинаковые центральные ионы, а ионы различных металлов.

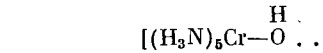
Сейчас рассмотрим, какие имеются важнейшие типы многоядерных комплексов и какие методы применяются для изучения их строения. Лучше всего изучены многоядерные аммиакаты и аминаты солей металлов. Далее следует упомянуть многоядерные галогениды, а также многоядерные комплексы с органическими кислотными остатками. Эти две последние группы соединений изучены в значительно меньшей степени, чем многоядерные аммиакаты.

К многоядерным комплексам близко примыкают изо- и гетерополикислоты, строение которых нами будет рассмотрено особо (стр. 530). Наконец, к многоядерным комплексам, по-видимому, относятся некоторые соединения, структура которых еще не может считаться в достаточной степени выясненной.

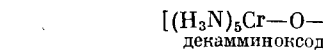
В качестве примера простейших многоядерных аммиакатов солей металлов можно привести следующие соли:



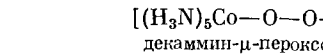
декаммин-μ-аминодикобальтисоли



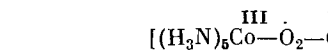
декаммин-μ-олдихромисоли



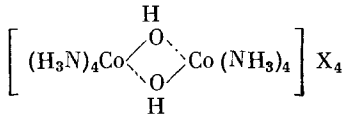
декамминоксодихромисоли



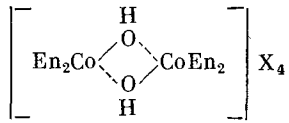
декаммин-μ-пероксодикобальтисоли



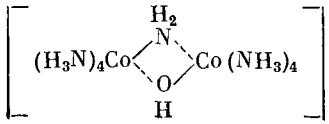
декаммин-μ-пероксокобальтикобальтесоли



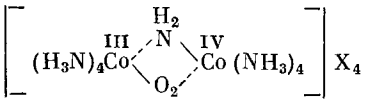
октамминдиолдикобальтисоли



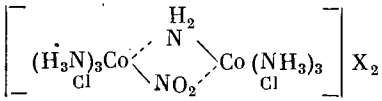
тетраэтилендиаминдиолдикобальтисоли



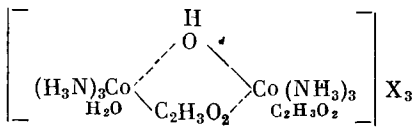
октаммин-μ-аминоолдикобальтисоли



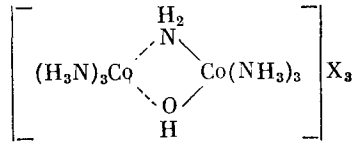
октаммин-μ-амино-μ-пероксокобальтикобальтесоли



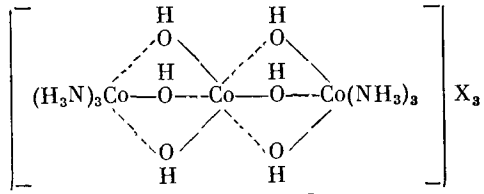
дихлорогексаммин-μ-амино-μ-нитродикобальтисоли



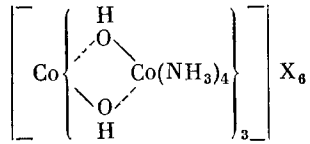
ацетатоаквогексаммин-μ-ацетатоолдикобальтисоли



гексаммин-μ-аминодиолдикобальтисоли



гексамминтрисолтрикобальтисоли



додекамминтрисолтетракобальтисоли

Названия подобных солей составляются в соответствии с общими принципами вернеровской номенклатуры с тем лишь дополнением, что после обозначения входящих в состав комплексных ядер неионогенно связанных кислотных остатков и нейтральных молекул указываются мостики с приставкой греческой буквы μ, а затем уже следует название центрального иона с соответствующим греческим числительным и, наконец, название ионогенно связанных кислотных остатков. Группы, играющие роль мостиков, в некоторых случаях обозначаются специальными терминами, например:

—ол-группа

— амино-группа

—O— — оксо-группа

—O—O— — пероксо-группа

Такие кислотные остатки, как SO_4^{2-}, NO_2^-, CH_3COO^-, сохраняют свои обычные названия, но чтобы отличить подобную группу от просто координированного кислотного остатка, к ее названию прибавляется буква μ.

В тех случаях, когда группа, играющая роль мостика, имеет специальное название, отличающееся от названия соответствующего радикала, координированного при одном центральном атоме, буква μ иногда опускается, например в случае группы OH^-. Как известно,

группа OH^-, координированная при одном центральном ионе, обозначается термином *гидроксо*, а группа OH^-, связующая два центральных иона, обозначается как *ол*.

Следует отметить глубокую разницу между гидроксо- и ол-группой. Первая из них является координационно ненасыщенной в отношении кислорода, и этим объясняется присущая ей способность к присоединению иона водорода. Координационное число кислорода при этом становится равным трем, а гидроксо-группа превращается в акво-группу. В противоположность этому ол-группа координационно насыщена в отношении кислорода: два координационных места заняты центральными ионами обоих комплексных ядер, а третье — ионом водорода. Второму иону водорода присоединиться некуда. Этим и объясняется то обстоятельство, что комплексы, содержащие ол-группу, при растворении в воде показывают нейтральную реакцию, в то время как для растворов гидроксосолей характерна щелочная реакция. Совершенно такое же отличие существует между координационно ненасыщенной (в отношении азота) группой NH_2, входящей в состав аминосоединений Pt(IV), и группой NH_2, играющей роль мостика в многоядерных комплексах.

Реакции, при которых могут образоваться многоядерные комплексы, весьма разнообразны. В качестве очень характерной реакции можно привести процесс образования диоловых комплексов при нагревании соединений гидроксо-акво-тетрамминового ряда.

Как известно, дегидратация соединений акво-пентамминового ряда, протекая согласно схеме

$$[Co(NH_3)_5H_2O]X_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5X]X_2 + H_2O$$

приводит к соединениям ацидопентамминового типа.

Если же дегидратации подвергать гидроксо-акво-тетрамины, то процесс в основном идет согласно уравнению:

$$X_2\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_4 + 2H_2O$$

В данном случае удаление воды из внутренней сферы сопровождается не вступлением в комплекс кислотного остатка, а заполнением освободившегося координационного места гидроксо-группой, которая при этом, меняя функцию, становится *ол*овой группой.

Возможно (хотя пока это является еще предположением), что образование амино-мостиков также является следствием изменения функции координативно связанной группы NH_2. В пользу этого предположения говорит то обстоятельство, что соединения с амино-мостиками, как правило, возникают в щелочной среде, т. е. как раз в условиях, при которых могут образоваться внутрисферные гидроксо- и амидо-группы.

Состав координационных сфер многоядерных комплексов, а также тип их ионного распада устанавливаются с помощью тех же приемов, о которых уже шла речь применительно к одноядерным комплексам. В частности, основную роль здесь играют реакции двойного обмена и измерение молекулярной электропроводности.

Строение внутренней сферы многоядерных комплексов выясняется при посредстве реакций расщепления, напоминающих приемы, применяемые в органической химии. В качестве типичного примера подобных реакций можно привести действие на многоядерные комплексы минеральных кислот. В этих условиях многоядерный комплекс претерпевает расщепление на более простые составные части, причем химическая природа получающихся «осколков» дает возможность судить о структуре исходного соединения.

Так, действие HCl на октамминдиоловый комплекс приводит к образованию двух продуктов, а именно, *цис*-дихлоротетрамминкобальтихлорида (виолеосоли) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ и диаквотетрамминкобальтихлорида $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$.

Соответствующий процесс выражается уравнением:

$$\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_4 + 2HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(H_3N)_4CoCl_2]Cl + [(H_2O)_2Co(NH_3)_4]Cl_3$$

При этом *ол*овые мостики размыкаются, группа OH^-, оставаясь в сочетании только с одним центральным ионом, превращается в акво-группу, а свободные координационные места при втором центральном ионе замещаются кислотными остатками, в данном случае — ионами хлора. Полезно вспомнить, что эта реакция сыграла крупную роль в обосновании *цис*-конфигурации виолеосолей (стр. 165 и сл.).

В качестве второго примера установления структуры многоядерного комплекса можно привести реакцию расщепления декаммин-μ-амино-дикобальтисолей $[Co_2NH_2(NH_3)_{10}]X_5$ нагреванием со смесью соляной и серной кислот на водяной бане. При этом указанные соли гладко расщепляются на хлоропентамминовые и гексамминовые соли в соответствии с уравнением:

$$[(H_3N)_5Co-NH_2\,..\,Co(NH_3)_5]Cl_5 + HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(H_3N)_5CoNH_3]Cl_3 + [ClCo(NH_3)_5]Cl_2$$

Как и в предыдущем случае, служившая мостиком группа NH_2, присоединяя ион H^+, переходит в NH_3, остающийся в связи с одним ионом кобальта, между тем как свободное координационное место при втором ионе кобальта занимается ионом хлора.

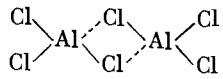
Мы ограничимся указанными двумя примерами, отсылая интересующихся более подробными данными к специальной литературе (см. Вернер [1]).

К многоядерным комплексам должны быть причислены также продукты сочетания двух или нескольких комплексных ионов при посредстве заместителей, обладающих повышенным значением координационной емкости. Так, есть указания на существование нескольких нестойких соединений типа

$$\begin{bmatrix} Co(NH_3)_5 \\ CO_3 \\ Co(NH_3)_5 \end{bmatrix} X_4$$

Иегер и Кетс [2], действуя на *транс*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ или $[CoEn_2(H_2O)Cl]Cl_2$ триаминотриэтиламином, получили соединения состава $[Co_3En_6(C_6H_{18}N_4)_2]X_9$. В этих соединениях две молекулы триаминотриэтиламина, проявляя координационную емкость три, связывают в одно целое три комплексных иона. Соединения этого ряда, по данным авторов, содержат девятивалентные катионы.

В качестве простейших представителей многоядерных галогенидов можно указать на димерный хлорид алюминия Al_2Cl_6 или соответствующее соединение железа Fe_2Cl_6. Вернер приписывал этим соединениям формулы типа



считая тем самым, что атомы металла связаны друг с другом посредством атомов галогенов. С помощью электронографического метода действительно обнаружено, что в молекулах Al_2X_6 каждый атом алюминия тетраэдрически окружен четырьмя атомами галогена. Для окончательного выяснения вопроса нужны дальнейшие исследования.

Очень интересными полимерными галогенидами являются хлорид и бромид Mo(II), а также хлориды и бромиды тантала.

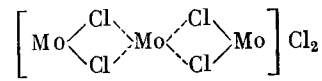
Галогенидам Mo(II) уже давно приписывали состав Mo_3Cl_6 и Mo_3Br_6, т. е. рассматривали их как утроенные соединения $MoCl_2$ и $MoBr_2$. В соединениях Mo_3Cl_6 и Mo_3Br_6 два атома галогена по свойствам заметно отличаются от остальных четырех: так, в отличие от последних они легко осаждаются нитратом серебра и вообще вступают в разнообразнейшие реакции двойного обмена. Это обстоятельство позволило приписать соединениям Mo_3Cl_6 и Mo_3Br_6 координационные формулы $[Mo_3Cl_4]Cl_2$ и соответственно $[Mo_3Br_4]Br_2$. Благодаря подвижности внешнесферных галогенов может быть получен ряд соединений состава $[Mo_3Cl_4]X_2$ и $[Mo_3Br_4]X_2$ (где X — одновалентный кислотный остаток).

Наряду с этим соединения Mo_3Cl_6 и Mo_3Br_6 в целом обладают способностью к дальнейшему присоединению молекул галогенидов MeX. Бломстранд [3], впервые описавший эти своеобразные многоядерные комплексы, приготовил ряд солей, получающихся за счет присоединения двух молекул MeX к Mo_3Cl_6 или к смешанным соединениям состава $[Mo_3Cl_4]X_2$.

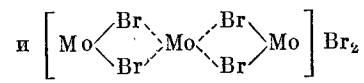
В частности, он описал следующие соли: $[Mo_3Cl_8]K_2 \cdot 2H_2O$; $[Mo_3Cl_8](NH_4)_2 \cdot 2H_2O$; $[Mo_3Cl_4Br_4]K_2 \cdot 2H_2O$; $[Mo_3Cl_4Br_4](NH_4)_2 \cdot 2H_2O$; $[Mo_3Cl_4I_4]K_2 \cdot 2H_2O$ и $[Mo_3Cl_4I_4](NH_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Вопрос о внутренней структуре полимерных галогенидов молибдена в значительной мере разъяснился благодаря рентгеноструктурным исследованиям Броссе [4].

Вернер предположительно приписывал этим соединениям следующее строение:



и



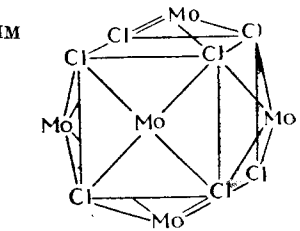


Рис. 62. Структура многоядерного иона $[Mo_6Cl_8]^{4+}$.

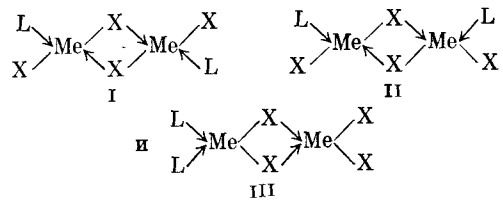
Броссе показал, что в основе структуры $MoCl_2$ и его производных лежит многоядерный ион $[Mo_6Cl_8]^{4+}$. Строение этого иона изображено на рис. 62, из которого видно, что атомы хлора расположены в вершинах куба, причем каждый хлор играет роль мостика, связывающего три атома молибдена.

Таким образом, в настоящеее время следует считать, что упомянутым соединениям соответствуют координационные формулы типа $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. Легко видеть, что новые координационные формулы находятся в согласии с их химическим поведением.

Полимерным галогенидам тантала отвечают формулы $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ и $Ta_6Br_{14} \cdot 7H_2O$. Из 14 имеющихся в этих солях атомов галогена только два ведут себя как свободные ионы и принимают участие в реакциях двойного обмена.

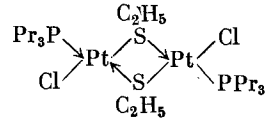
Рентгеноструктурный анализ показал, что в данном случае мы также имеем дело с координационными формулами типа $[Ta_6Cl_{12}]Cl_2$.

Давно известны двухядерные комплексы состава $(LMeCl_2)_2$ (где Me — двухвалентный металл, L — неионный (нейтральный) лиганд. Такие комплексы были, в частности, получены для Pt(II) и Pd(II). Теоретически для подобных комплексов можно было ожидать наличия изомерных форм следующего строения:

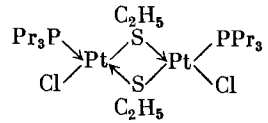


Делались многочисленные попытки приготовить *цис*-изомер (II) для производных Pt(II) с L — Pr_3P и X — Cl, однако в качестве основного продукта получался *транс*-изомер типа (I). Лишь относительно недавно (1952 г.) Чатту и Гарту удалось с помощью измерения дипольных моментов в бензольном растворе показать, что в равновесии с преобладающим *транс*-изомером находится около 2% *цис*-изомера строения (II). Кроме того, удалось показать, что в соединениях указанного типа роль мостиков могут играть не только атомы галогена, но и серусодержащие лиганды, например SCN^- или этилмеркаптан.

Соединения с серусодержащими мостиками, например



более прочны, чем димеры с хлорными мостиками. В этом случае удалось получить как только что приведенный *транс*-изомер, так и *цис*-изомер строения:



Большую группу многоядерных комплексов образуют производные хрома, железа, а также некоторых других металлов, содержащие органические кислотные остатки. Эти соединения изучались, главным образом, Вейнландом [6], а в последнее время Б. П. Никольским с сотрудниками.

При нагревании гидрата окиси хрома с уксусной кислотой образуются зеленые, растворимые в воде соединения эмпирического состава: $Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$; $Cr_3(CH_3COO)_8(OH) \cdot 2H_2O$; $Cr_3(CH_3COO)_8(OH) \cdot 4H_2O$.

На первый взгляд эти соединения представляют собой не что иное, как основные ацетаты Cr(III). Более детальное исследование этих продуктов показало, однако, что в них содержится окрашенный в зеленый цвет одновалентный катион $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$. Этот вывод с очевидностью вытекает из сопоставления реакций двойного обмена, в которых принимают участие приведенные выше соли зеленого цвета.

Указанным выше продуктам взаимодействия $Cr(OH)_3$ с уксусной кислотой соответственно должны быть приписаны следующие формулы:

Эмпирические формулы	Координационные формулы
$Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO \cdot 4H_2O$
$Cr_3(CH_3COO)_8(OH) \cdot 2H_2O$	$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)H_2O](CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
$Cr_3(CH_3COO)_8(OH) \cdot 4H_2O$	$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)H_2O](CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

Из приведенных формул уже видно, что входящие в состав комплекса группы OH по своей функции являются не *оловыми* группами, а настоящими гидроксо-группами, способными к присоединению ионов водорода с переходом в акво-группы, причем этот процесс отнюдь не сопровождается разрушением комплекса. Действительно, удалось получить также соединения, в которых обе гидроксо-группы превращены в акво-группы. Примером таких солей может служить соединение $[Cr_3(CH_3COO)_6(H_2O)_2](CH_3COO)_3 \cdot H_2O$.

Комплексы, содержащие во внутренней сфере координированные молекулы воды, показывают в водном растворе кислую реакцию (см. главу IX). Поведение внутрисферных групп OH^- ясно указывает, что последние отнюдь не могут играть роль мостиков, связывающих отдельные атомы хрома. Роль мостиков играют ацетато-группы.

Большое значение комплексов типа $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]X$ становится очевидным, если принять во внимание, что этот тип соединений сохраняется при замене остатка уксусной кислоты остатками других одноосновных органических кислот (муравьиной, пропионовой, масляной, бензойной, бромуксусной и т. п.), а также, что совершенно аналогичные комплексы известны для Fe(III). Таким образом, мы можем вообще говорить о комплексах типа $[Me_3^{III}(Ac)_6(OH)_2]X$, а также о комплексах $[Me_3(Ac)_6H_2O(OH)]X_2$ и $[Me_3(Ac)_6(H_2O)_2]X_3$ (где Ac — остаток одноосновной органической кислоты).

Соответствующие производные Fe(III) являются носителями красной окраски, получающейся при взаимодействии хлорида железа (III) с ацетатом натрия. Этот процесс протекает согласно уравнению:

$$3FeCl_3 + 9CH_3COONa + 2H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO + 2CH_3COOH + 9NaCl$$

Образующийся при действии щелочных бензоатов на соли окиси железа осадок красного цвета имеет состав:

$$[Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_2]C_6H_5COO$$

Удалось также получить комплексы, в ядре которых заключаются одновременно и атомы хрома и атомы железа.

Так, описаны соли:

$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl \cdot 6H_2O$
черно-фиолетовая

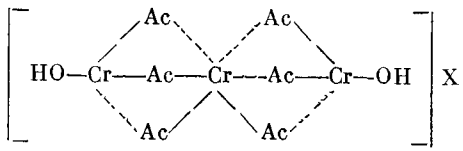
$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2]_2[PtCl_6] \cdot 10H_2O$
красно-фиолетовая

$[CrFe_2(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl \cdot 8H_2O$
темно-коричневая

$[CrFe_2(CH_3COO)_6(OH)_2]_2[PtCl_6] \cdot 10H_2O$
светло-коричнево-красная

Вопрос о внутренней структуре комплексов этого типа еще не может считаться полностью разрешенным. То же самое относится и к вопросу об их пространственном строении.

Вернер высказал предположение, что комплексные ионы $[Me_3(Ac)_6(OH)_2]^+$ построены в соответствии со следующей формулой:



Эта формула объясняет способность комплексов данного типа к присоединению 2 *г-экв* кислоты. Однако наряду с этим она требует, чтобы крайние атомы хрома (или соответственно железа), проявляющие необычное к. ч. 4, были способны присоединить еще по две координированные группы. На опыте эти требуемые теорией продукты получить пока не удалось. Удалось лишь добиться присоединения аминов, тиомочевины и некоторых других веществ к соединениям $[Cr_3(Ac)_6(OH)_2]X$, но максимальное число присоединяющихся частиц не превышало трех.

Так, были получены соединения типа $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2(NH_3)_3]I$ или $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2Py_3]I$.

Ежовска-Тшебятовска и Пайдовский [7] получили аналогичные производные V(III) с монохлоруксусной кислотой эмпирического состава:

$$V_3(ClCH_2COO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O \text{ и } V_3(ClCH_2COO)_6(OH)_2ClO_4 \cdot 7H_2O$$

Авторы считают возможным, что строение этих комплексов соответствует взглядам Вернера, причем они допускают, что крайние атомы ванадия также проявляют к. ч. 6 за счет присоединения каждым из них двух молекул воды.

Наряду с этим, авторы, опираясь на данные магнитных измерений, допускают, что *в растворах* этих соединений может иметь место своего рода таутомерия, связанная с частичным переходом гидроксогрупп в «оловые» мостики. В кристаллических соединениях представлены формы с гидроксо-группами.

Относительно попыток дать пространственное истолкование подобных комплексов мы сошлемся на оригинальные работы Рейлена [8], а также на книгу Виттига [9]; * относительно же описанных Л. М. Волштейном многоядерных комплексов хрома с аминокислотами см. стр. 521.

* Согласно мнению ряда авторов [10] многоядерные «полиоловые» комплексы являются промежуточной стадией при образовании коллоидальных гидроокисей

К многоядерным комплексам относятся также многочисленные комплексные цианиды.

Если раньше считали возможным писать формулы солей производных от $H_4Fe(CN)_6$ и $H_3Fe(CN)_6$, как, например $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ или $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$, то рентгеноструктурные и детальные химические исследования показали, что стоявшие ранее за пределами квадратных скобок ионы тяжелых металлов входят в состав комплексного иона.

Таким образом, обе только что указанные соли следует формулировать как $K[FeFe(CN)_6]$, причем независимо от их предыдущей истории оба атома железа внутри квадратных скобок практически неразличимы. Это «выравнивание» свойств в данном случае обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием согласно схеме:

$$Fe^{III} + Fe^{II}(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe^{II} + Fe^{III}(CN)_6^{3-}$$

Рентгеноструктурные исследования показали, что группы CN могут играть роль мостиков, связывающих одинаковые или разные ионы металла за счет того, что с одним атомом металла группа CN соединяется при посредстве углерода, а с другим — через азот.

Приводим примеры структуры некоторых комплексных цианидов.

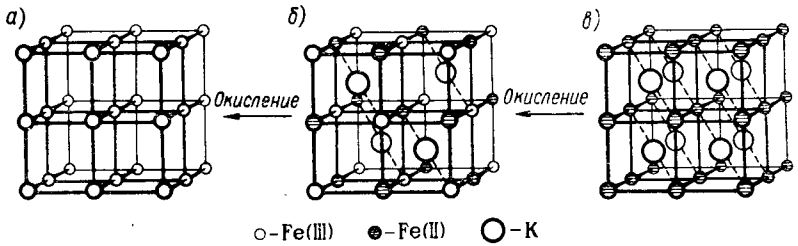


Рис. 63. Соотношения между:

а — берлинской зеленью $FeFe(CN)_6$; *б* — растворимой берлинской лазурью $KFeFe(CN)_6$; *в* — ферро-ферроцианидом калия $K_2FeFe(CN)_6$.

На рис. 63, заимствованном из книги А. Ф. Уэллса[11], приведены структуры берлинской зелени, где все атомы железа трехвалентны, берлинской лазури и ферроцианида железа (II) и калия.

Многие авторы сейчас пишут формулу нерастворимой берлинской лазури как $Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$ (вместо $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). Аналогично формулируют и такие соли, как $Cu_2Fe(CN)_6$, которая содержит комплексный анион $[CuFe(CN)_6]^{2-}$.

Рентгеноструктурные исследования привели к открытию еще одного своеобразного класса многоядерных соединений.

Ван-Никерк и Шенинг [12] выяснили строение одноводного ацетата двухвалентной меди $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$. Оказалось, что в кристаллическом состоянии это соединение димерно. Два атома меди

соединены четырьмя мостиками за счет карбоксильных групп. Пятая связь осуществляется между атомами меди, сближенными до расстояния 2,64 Å, а шестым лигандом при меди является молекула воды.

Такая структура оказалась характерной и для ацетата Cr(II), а также для синтезированного И. И. Черняевым и сотрудниками [13] ацетата двухвалентного родия $Rh(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$.

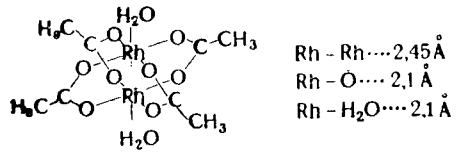


Рис. 64. Строение димера $Rh_2(C_2H_3O_2)_4(H_2O)_2$.

По данным А. С. Анцышкиной и М. А. Порай-Кошица [14], в этом последнем соединении атомы родия играют роль, как центрального атома, так и лиганда. Наподобие только что указанного производного меди, каждый атом родия образует четыре связи с ацетатными группами, одну связь с другим атомом родия, находящимся на расстоянии 2,45 Å и одну связь с молекулой воды.

По данным И. И. Черняева, на координатах $H_2O—Rh—Rh—H_2O$ наблюдается значительное *транс*-влияние, обусловливающее легкость замещения воды другими лигандами.

Строение димера $Rh_2(C_2H_3O_2)_4(H_2O)_2$ изображено на рис. 64.

2. ВНУТРЕННИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ

Понятие о внутренних комплексных солях было введено в химию Леем [15] и Бруни [16]. Согласно Лею, под внутренними комплексными солями подразумевают солеобразные соединения, в которых атом металла соединен с каким-либо радикалом с помощью сил как главной, так и побочной валентности.

Инициатива применения внутренних комплексных солей в аналитической химии принадлежала русским химикам: М. А. Ильинскому и, особенно, Л. А. Чугаеву. Интересно, что работа М. А. Ильинского [17] по применению α-нитрозо-β-нафтола для количественного определения кобальта была сделана задолго до создания понятия «внутренняя комплексная соль».

Работы Л. А. Чугаева [18] по изучению соединений ряда металлов с органическими имидами и α-диоксимами сыграли крупнейшую роль в развитии как химии внутренних комплексных солей, так и вообще учения о комплексных соединениях. Особо надлежит отметить правило Чугаева относительно повышения устойчивости комплексов за счет образования пяти- и шестичленных циклов.

Классическим примером внутренней комплексной соли является гликоколят меди:

синие кристаллы

В этом соединении главные валентности меди насыщены карбоксильными остатками так же, как, например, в ацетате меди, но наряду с этим ион меди побочной валентностью связан с другой составной частью кислотного остатка гликоколя, а именно — с группой NH_2. Медь проявляет здесь к. ч. 4, и в соответствии с этим данное соединение практически является неэлектролитом.

Подобного рода соединения известны в очень большом числе. Они могут образоваться во всех случаях, когда ион какого-либо металла-комплексообразователя взаимодействует с каким-либо органическим соединением, содержащим, с одной стороны, группу, водород которой может быть замещен ионом данного металла, а с другой, — какую-нибудь группу, способную сочетаться с данным ионом посредством побочной валентности. Примером довольно многочисленных групп, которые могут сочетаться с ионом металла-комплексообразователя силами главной валентности (замещение водорода), могут служить карбоксильная группа —COOH, энольный гидроксил OH, сульфоновая группа $—SO_3H$, оксимная группа NOH, а в некоторых случаях также первичная аминогруппа $—N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ и вторичная аминогруппа $—N\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$.

В качестве групп, соединяющихся с ионом металла-комплексообразователя силами побочной валентности (без замещения водорода), могут быть названы: первичная аминогруппа $—NH_2$, вторичная аминогруппа, $—\overset{|}{N}H$, третичная аминогруппа $—\overset{|}{\underset{|}{N}}—$, третичная аминогруппа, являющаяся составной частью цикла $\diagdown\!N\!\diagup$, оксимная группа =NOH, спиртовый гидроксил —OH, карбонильная группа =CO, тиоэфирная группа —S— и др.

Мы видим, таким образом, что некоторые группы атомов могут быть связаны силами как главной, так и побочной валентности, напоминая в этом отношении кислотные остатки обычных минеральных кислот. Учитывая большое разнообразие органических соединений смешанной функции, содержащие перечисленные группы или их близкие аналоги, а также факт довольно резко выраженной тенденции к комплексообразованию у большинства ионов, не относящихся к типу инертного газа, легко понять, что внутренних комплексных солей должно быть очень много.

Правда, существуют факторы, несколько ограничивающие это многообразие. Среди этих факторов очень существенную роль играют уже отмечавшиеся выше закономерности, определяющие устойчивость циклов. Внутренние комплексные соли представляют собой циклически построенные системы, и к ним в полной мере применимы

приведенные выше закономерности (Л. А. Чугаев). И в данном случае наибольшей устойчивостью отличаются пяти- и шестичленные циклы. Четырехчленные циклы, как правило, уже менее устойчивы, а трехчленные — неустойчивы. Что касается систем, имеющих в составе цикла больше шести атомов, то сравнительно недавно еще считалось, что они не способны к существованию. Однако Даффу [19] и его сотрудникам удалось приготовить несколько комплексов, содержащих семи- и восьмичленные циклы. Другим важным фактором, несколько ограничивающим многообразие внутренних комплексных солей, является некоторая специфичность побочного сродства отдельных металлов-комплексообразователей в отношении различных способных к координации групп. Это последнее обстоятельство является очень важным в отношении аналитического применения внутренних комплексных солей.

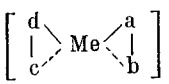
Лей подразделял внутренние комплексные соли на две группы. К первой группе, называемой внутренними комплексными солями первого порядка, он относил внутренние комплексные соли, которые являются неэлектролитами. Ко второй группе (внутренние комплексные соли высшего порядка) он относил соединения, содержащие внутрикомплексный катион или анион, т. е. соли, в катионе или анионе которых центральный атом связан с разными частями одной и той же координированной группы как главной, так и побочной валентностью. В качестве примера таких внутренних комплексных солей высшего порядка можно привести хотя бы триоксалатохромиаты $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$. Отнесение подобных соединений к разряду внутренних комплексных солей обусловлено тем, что каждый оксалат-ион связан с центральным ионом хрома как главной, так и побочной валентностью.

В английской и американской литературе широко привился термин «*клешневидные*» соединения (chelate compounds) для краткого обозначения соединений, содержащих циклические группировки. Понятие «клешневидное» соединение шире, чем понятие «внутренняя комплексная соль». В него включаются различные кольчатые соединения, как $[CoEn_3]X_3$, $[PtEn(NH_3)_2]X_2$ и все соединения, причислявшиеся к группе внутренних комплексных солей первого и высших порядков.

Леевские внутренние комплексные соли высшего порядка по своим свойствам сильно отличаются от внутренних комплексных солей первого порядка отсутствием именно тех признаков, которые делают внутренние комплексные соли первого порядка столь ценными в аналитическом отношении. Речь идет, в частности, о том, что внутренние комплексные соли, относящиеся к категории неэлектролитов, вообще характеризуются *малой растворимостью в воде* (вместо чего в большом числе случаев наблюдается несвойственная солям растворимость в неполярных органических растворителях), *малой степенью вторичной диссоциации* с отщеплением свободных ионов

металла, *аномальными окрасками*, иногда очень сильно отличающимися от окраски обычных солей соответствующих металлов. В некоторых случаях к сказанному добавляется еще и *способность* ряда внутренних комплексных солей *переходить в парообразное состояние без разложения*. Все указанные свойства как раз характерны для внутренних комплексных солей первого порядка и не характерны для так называемых внутренних комплексных солей высшего порядка. К тому же надо отметить, что в ряде соединений, относимых к последней группе (в триоксалатах или в диоксалатах различных металлов), отсутствует какое бы то ни было различие в свойствах групп, связанных главной или побочной валентностью.

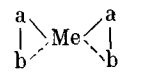
В связи со сказанным целесообразно рассматривать внутренние комплексные соли как частный случай «клешневидных» соединений, сохранив это название лишь для внутренних комплексных солей первого порядка, т. е. для солей-неэлектролитов. Если таким образом ограничить понятие о внутренних комплексных солях, то, исходя из общих представлений координационной теории, очень легко установить связь между валентностью (зарядом) центрального иона, его координационным числом и составом образуемых им внутренних комплексных солей. Действительно, если центральный ион характеризуется зарядом (валентностью) +2 и к. ч. 4, то внутренние комплексные соли должны содержать две группы, связанные главной валентностью, и две группы, связанные побочной валентностью. Если при этом иметь в виду соединения, содержащие только циклические группировки, то общая формула соответствующих внутренних комплексных солей будет



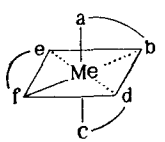
где Me — центральный ион, **a** и **d** — кольчатые группировки, причем

b **c**

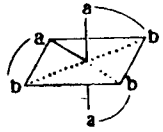
группы **a** и **b** связаны с центральным ионом главной, а **b** и **c** — побочной валентностью. Если кольчатые группировки одинаковы, то формула превращается в



Если заряд центрального иона с к. ч. 6 равен трем, то внутренняя комплексная соль должна содержать три связи посредством главной и три связи посредством побочной валентности. Общая формула внутренней комплексной соли, не содержащей никаких групп с координационной емкостью, равной единице, имеет вид:



При наличии трех одинаковых циклических заместителей эта формула превратится в

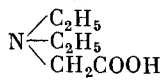


Совершенно очевидно, что подобные соображения могут быть использованы при рассмотрении состава внутренних комплексных солей, образуемых любым центральным ионом, если только известны его заряд и координационное число. Относительно стереохимии внутренних комплексных солей можно сказать, что по всем имеющимся данным внутренние комплексные соли ионов с к. ч. 6 построены по схеме октаэдра, как и комплексы других типов. Внутрикомплексные соли с к. ч. 4 в некоторых случаях (производные платины, палладия, некоторые производные никеля) построены по плоскостному типу, а в некоторых, — возможно, по типу тетраэдра (ср. гл. V). Еще сравнительно недавно считали, что внутренние комплексные соли двухвалентных центральных ионов с к. ч. 4, как правило, построены по типу тетраэдра.

Отсутствие геометрической изомерии у спирановых соединений типа $PtGl_2$ выдвигалось в качестве одного из аргументов против координационной теории. В связи с этим очень существенную роль сыграло то обстоятельство, что А. А. Гринбергу и Б. В. Птицыну [20] в 1933 г. удалось обнаружить эту изомерию и рядом методов строго доказать ее природу.

Приведем некоторые примеры внутренних комплексных солей, производящихся от двух- и трехвалентных центральных ионов.

В качестве производных двухвалентных центральных ионов нужно прежде всего назвать уже упоминавшийся гликоколят меди, с изучения которого собственно и началась химия внутренних комплексных солей. Это синее кристаллическое вещество легко может быть получено при нагревании гидрата окиси меди с водным раствором гликоколя. Эмпирический состав этого соединения отвечает формуле $Cu(CH_2NH_2COO)_2$. Соединение по цвету напоминает аммиакаты меди. Оно мономолекулярно и является практически неэлектролитом. Можно было бы думать, что в этом соединении ион меди насыщает свои главные валентности за счет замещения водорода в группах NH_2 двух молекул гликоколя. В этом случае указанной соли нужно было бы приписать формулу $Cu(NHCH_2COOH)_2$. Однако, не говоря уже о том, что подобное соединение должно было бы вести себя, как электролит, это предположение опровергается возможностью получения совершенно аналогичных производных с замещенным при азоте гликоколем, в частности с диэтилгликоколем

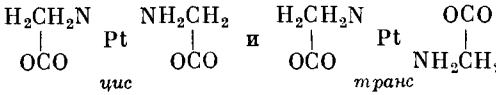


Учитывая сказанное, гликоколяту меди и было приписано строение, приведенное на стр. 506.

Маутнер и Суида [21] обратили внимание на то, что гликоколят меди может существовать в двух модификациях, различающихся по кристаллической форме (пластинчатая и игольчатая модификации). А. А. Гринберг и З. Е. Гольбрайх [22] подробнее изучили это явление и обнаружили, что обе модификации различаются не только по кристаллической форме и окраске, но также и по величине растворимости в воде. Эти же авторы показали, что игольчатая форма в водном растворе переходит в пластинчатую. Однако обнаружить химическим или физико-химическим путем различие свойств обеих модификаций в *растворенном* состоянии пока не удалось. Высказанное тем не менее предположение о наличии и в данном случае геометрической изомерии было недавно подтверждено А. В. Абловым и др. (ЖНХ, **10**, 628, 1965).

Действие гликоколя на водный раствор тетрахлороплатоата калия $K_2[PtCl_4]$ впервые изучалось Леем и Фиккеном [24]. При этом было получено кристаллизующееся в бесцветных пластинках соединение состава $[PtGl_2]$. Повторяя эти опыты, в поисках требуемой координационной теорией изомерии А. А. Гринберг и Б. В. Птицын [20] действительно смогли показать, что в условиях действия гликоколя на водный раствор $K_2[PtCl_4]$ образуются две модификации соединения $[PtGl_2]$ (пластинки и иголки). Обе модификации различаются по всей совокупности физических и химических свойств. Целым рядом независимых друг от друга методов названные исследователи смогли показать, что пластинчатое соединение имеет строение *транс*, а игольчатое — *цис*.

Строение обеих изомерных модификаций может быть представлено формулами:

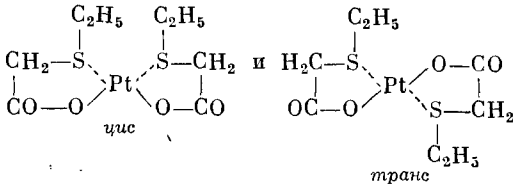


Соответствующие изомерные соединения двухвалентного палладия были в 1934 г. описаны Пинкардом и другими [25], причем, однако, не было приведено убедительных доказательств строения обоих изомеров.

То же самое относится и к внутрикомплексному соединению Pt(II) с этилтиогликолевой кислотой $C_2H_5SCH_2COOH$, которое было описано Рамбергом [26] в 1910 г. Соль имеет состав $Pt(C_2H_5—S—CH_2—COO)_2$ и была получена в двух модификациях, которые предположительно считались *цис-транс*-изомерами.

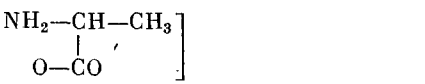
После работы А. А. Гринберга и Б. В. Птицына представление о том, что изомерные этилтиогликоляты Рамберга являются геометрическими изомерами, кажется более обоснованным.

Формулы соответствующих изомеров должны иметь следующий вид:



Все до сих пор упоминавшиеся внутренние комплексные соли относились к категории спирановых соединений с двумя одинаковыми циклическими группировками. Однако А. А. Гринбергу и Л. М. Волштейну [27] удалось приготовить внутрикомплексное производное двухвалентной платины с двумя различными циклами. Так. при действии гликоколя на дихлоромоноаланиноплатоат калия

удалось получить внутреннюю комплексную соль состава:



Образование этой соли может быть представлено уравнением

$$K[PtCl_2An] + GlH \longrightarrow [PtGlAn] + KCl + HCl$$

где An — остаток аланина.

Теоретически это очень интересное соединение также должно было бы существовать в двух изомерных модификациях. Однако пока получена только одна форма, которой на основании изучения ее превращений может быть приписана *транс*-конфигурация.

Кроме настоящих внутренних комплексных солей, содержащих только циклические группировки, могут быть получены также соединения смешанной функции, содержащие наряду с циклическими заместителями и нециклические. Примером таких соединений может служить соль типа:

Из внутренних комплексных солей трехвалентных ионов надо указать на уже упоминавшиеся гликоколевые и аланиновые производные трехвалентного кобальта $CoGl_3$ и $CoAn_3$, а также на ацетилацетонаты. Соединения $CoGl_3$ и $CoAn_3$ получаются при взаимодействии окиси кобальта с водным раствором соответствующей аминокислоты при нагревании. В частности, из вишнево-красного раствора, образующегося при нагревании окиси кобальта с раствором глицина, выделяются две соли, различающиеся по окраске и по содержанию кристаллизационной воды.

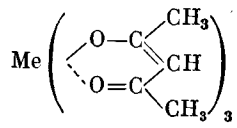
Одна из этих солей имеет состав $Co(CH_2NH_2COO)_3 \cdot 2H_2O$, а вторая $Co(CH_2NH_2COO)_3 \cdot H_2O$. Дигидрат окрашен в фиолетовый цвет, а моногидрат — в красный. Различие в окраске не связано с кристаллизационной водой, ибо оно сохраняется и после того, как обе соли обезвоживаются над фосфорным ангидридом. Обе соли очень устойчивы по отношению к различным реагентам. Так, они без видимых изменений растворяются в концентрированной серной кислоте.

Координационная насыщенность этих солей следует из того факта, что они не присоединяют ни аммиака, ни пиридина. Обе соли практически ведут себя как неэлектролиты. Выше было уже указано, что различие этих солей объясняют геометрической изомерией, требуемой для соединений данного состава октаэдрической моделью. Однако разные методы определения конфигурации этих соединений приводят к неодинаковым выводам. В этом направлении желательны дальнейшие исследования. Производные энольной формы ацетилацетона $CH_3—CO—CH=C(OH)CH_3$ легко получаются при добавлении ацетилацетона к взвешенным в воде свежеосажденным гидроокисям ряда элементов. Так, при встряхивании суспензии $Fe(OH)_3$ с ацетилацетоном гидроокись железа довольно быстро переходит в раствор, из которого постепенно выделяются темно-красные кристаллы соединения состава:

Это соединение мономолекулярно, труднорастворимо в воде, но растворимо в ряде органических растворителей. Оно практически не проводит тока в водном растворе. Аналогичные производные известны для Cr(III) (красно-фиолетовые кристаллы, возгоняющиеся в вакууме), Co(III) (темно-зеленые кристаллы), Al(III) (бесцветные кристаллы), а также для ряда редкоземельных элементов.

Ацетилацетонат алюминия кипит при 314° С. Известны также ацетилацетонаты, производящиеся от ряда двух- и четырехвалентных элементов. Ацетилацетонат бериллия кипит при 270° С без разложения. В этих соединениях, являющихся типичными представителями группы внутренних комплексных солей, главная валентность иона металла насыщается остатком энольного гидроксила, а побочная — карбонильным кислородом.

Общая формула строения ацетилацетонатов трехвалентных элементов может быть написана в виде:

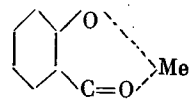


В качестве обоснования высказанного выше положения о том, что при образовании внутренних комплексных солей имеется ярко выраженная тенденция к замыканию пяти- и шестичленных циклов, можно привести экспериментальные данные Л. А. Чугаева и Е. Сербина.

Л. А. Чугаев и Е. Сербин [28] изучали взаимодействие солей металлов с α-, β-, γ- и δ-аминокислотами. При комплексообразовании с α-аминокислотами должны получаться пятичленные, с β-аминокислотами — шестичленные, с γ- и δ-аминокислотами — соответственно семи- и восьмичленные циклы. Опыт показал, что внутренние комплексные соли получаются только в случае α-аминокислот и (несколько труднее) в случае β-аминокислот. Для γ- и δ-аминокислот внутренних комплексных солей получить не удалось.

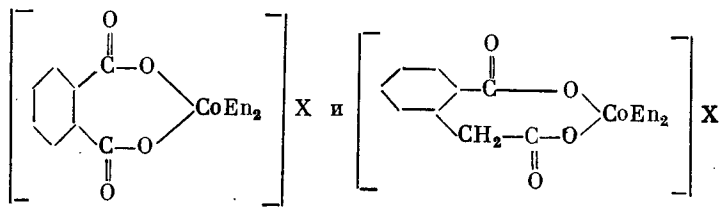
Та же причина обусловливает резкое различие способности к комплексообразованию у изомерных оксикетонов.

В то время как ароматические *о*-оксикетоны очень склонны давать внутренние комплексные соли типа



содержащие шестичленные циклы, *м-* и *п*-оксикетоны не способны к образованию внутренних комплексных солей.

В качестве примера немногочисленных соединений, содержащих семи- и восьмичленные кольца, можно привести комплексы кобальта с этилендиамином и фталевой или гомофталевой кислотой:



Обе эти соли, будучи «клешневидными» соединениями, не относятся к категории внутренних комплексных солей и приводятся здесь только для демонстрации исключения из правила, согласно которому циклы с числом атомов, превышающим шесть, являются неустойчивыми.

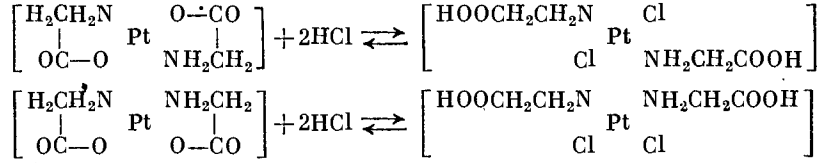
Соединения циклического строения, вообще говоря, могут претерпевать разрыв циклов под влиянием воздействия химических факторов.

Большая или меньшая легкость осуществления подобного разрыва зависит от прочности связи между центральным ионом и координированными группами. Гликоколят меди $CuGl_2$ с легкостью претерпевает разрыв цикла даже в условиях действия разбавленных растворов минеральных кислот на холоду. Реакция взаимодействия $CuGl_2$ с соляной кислотой протекает в соответствии с уравнением:

$$CuGl_2 + 2HCl \longrightarrow CuCl_2 + 2GlH$$

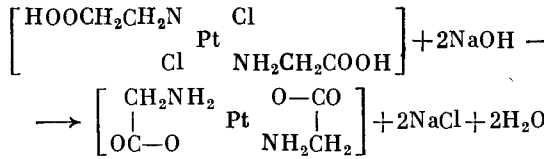
При этом происходит разрыв связи иона меди как с карбоксильным остатком, так и с аминогруппой. Платиновые комплексы гораздо прочнее медных. Особенно прочна связь платина — аминный азот. Поэтому действие даже концентрированной соляной кислоты в условиях нагревания на гликоколяты двухвалентной платины приводит к размыканию цикла в более слабом пункте, а именно в месте связи карбоксила с платиной.

Действие HCl на упомянутые выше изомеры состава $PtGl_2$ протекает следующим образом:



При этих реакциях внутренние комплексные соли превращаются в комплексы обычного типа, в которых молекула $NH_2CH_2COOH(GlH)$ занимает одно координационное место, будучи связана с платиной через азот.

Соединения состава $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2]$ являются определенно выраженными кислотами за счет диссоциации ионов водорода из внутренней координационной сферы. Если титровать эти кислоты щелочами, то вслед за нейтрализацией идет процесс обратного замыкания цикла в соответствии с уравнением типа:

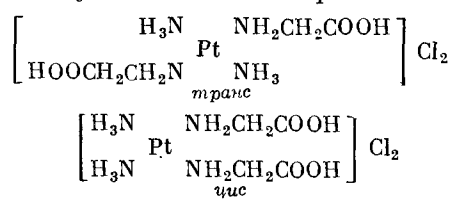


Эти превращения интересны еще и тем, что они подчеркивают необходимость существования переходных рядов от внутренних комплексных солей к комплексам обычного типа. Такие переходные ряды должны существовать, так как гликоколь может

входить в состав комплекса как в виде циклически связанного остатка $NH_2—CH_2—COO$ (с координационной емкостью, равной двум), так и в виде остатка $NH_2—CH_2—COO$, связанного только через азот, и, наконец, в виде молекулы $NH_2—CH_2—COOH$, также координированной при посредстве атома азота.

При действии концентрированной HCl в условиях интенсивного и продолжительного кипячения удается разомкнуть также связь платина — азот. Однако этот процесс идет с большим трудом. В случае *цис*-изомера он идет легче, чем в случае *транс*-изомера, благодаря заметному *транс*-влиянию ионов хлора, лабилизующих аминогруппы.

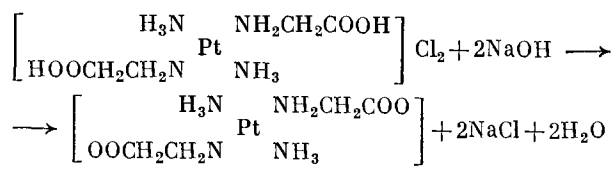
Действие аммиака на изомерные дихлориды состава $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2]$ (с последующим осаждением соляной кислотой) приводит к получению очень интересных изомеров:



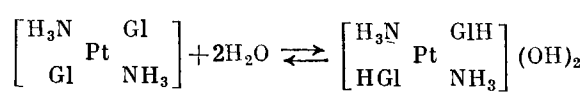
Относительно количественной характеристики кислотных свойств этих изомеров см. главу IX.

Оба изомера отличаются друг от друга формой кристаллов, растворимостью и отношением к различным реагентам.

В водном растворе они являются довольно сильными кислотами и могут быть количественно оттитрованы едким натром. *Транс*-изомер дает при действии едкого натра труднорастворимый в воде тетрамин, способ образования и строение которого видны из следующего уравнения:



Это очень интересное соединение практически не проводит тока; очень малая величина наблюдаемой электропроводности обусловлена процессом:



Соединение является аналогом хлорида 1-го основания Рейзе, причем валентности внешней сферы насыщены карбоксильными группами двух молекул гликоколя, аминогруппы которых связаны во внутренней сфере.

А. А. Гринбергу и Л. М. Волштейну [29] удалось получить еще несколько представителей этого своеобразного типа тетраминов — неэлектролитов, а также синтезировать соединения состава $[Pt(NH_2CH_2COOH)_4]X_2$ $\left(\text{где } X—Cl^-,\ NO_3^-,\ \frac{SO_4^{2-}}{2}\right)$.

Эти соединения совмещают в себе свойства соли и четырехосновной кислоты. О равновесиях, имеющих место в водных растворах этих соединений, говорилось выше (стр. 234). Явления обратимого размыкания циклов, вообще заслуживающие большого внимания, вероятно, играют существенную роль и в характерном для триглицино- и триаланинокобальта повышении растворимости в растворах кислот.

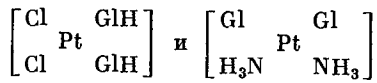
Автор книги совместно с покойной Н. Н. Кац изучил взаимодействие хлороплатинита калия с изомерными аминобензойными кислотами [30], а также глютаминовой и аспарагиновой кислотами [31].

Используя в качестве лигандов орто-, мета- и парааминобензойную кислоту, можно было получить изомеры, являющиеся таковыми за счет изомерии лиганда. Что касается глютаминовой и аспарагиновой кислот, то удалось получить соединения состава $Pt(Gth)_2$ и $Pt(Aspn)_2$, представляющие собой двухосновные кислоты. В обоих случаях образуются пятичленные циклы, а второй карбоксил сохраняет кислотные свойства. Сравнение кислотных свойств свободных глютаминовой и аспарагиновой кислот и соответствующих молекул, координированных при атоме Pt(II), показало, что они почти не отличаются друг от друга (эффект большого расстояния между центральным ионом и отщепляемым протоном карбоксила).

Л. М. Волштейн с сотрудниками [32] систематически развивал исследования по химии комплексных соединений Pt(II) с различными аминокислотами. Ими получен ряд весьма интересных результатов. Прежде всего надо упомянуть обнаружение и доказательство наличия геометрической изомерии производных Pt(II) с α-аланином, α-аминомасляной, α-аминоизовалериановой и аспарагиновой кислотами. Соль $PtAn_2$, аналогичная $PtGl_2$, была известна уже давно, но только в *транс*-форме. *Цис*-форму удалось выделить, используя данные, ранее установленные А. А. Гринбергом и Л. М. Волштейном для производных гликоколя. Действительно, было известно, что при действии нейтрализованного гликоколя на K_2PtCl_4 в водном растворе образуется ион $PtGl_4^{2-}$, который при осторожном подкислении раствора выделяется в виде труднорастворимого соединения $[Pt(GlH)_2Gl_2]$ (иначе H_2PtGl_4). При нагревании этого соединения в присутствии воды оно превращается в *цис*-$PtGl_2$. При замене гликоколя α-аланином в растворе тоже образуется ион $[PtAn_4]^{2-}$, но его производные типа $[Pt(AnH)_2An_2]$ (или H_2PtAn_4), будучи хорошо растворимыми, не выделяются из раствора. Однако Л. М. Волштейн и И. О. Володина путем нагревания раствора, содержащего H_2PtAn_4,

сумели выделить *цис*-$PtAn_2$. Тот же путь привел и к выделению *цис*-$PtBt_2$ и $PtVl_2$ (где Bt и Vl остатки α-аминомасляной и α-аминоизовалериановой кислот). После работ Л. М. Волштейна и его сотрудников можно полагать, что спирановая изомерия, впервые обнаруженная А. А. Гринбергом и Б. В. Птицыным на примере $PtGl_2$, при правильно выбранных условиях синтеза сможет быть обнаружена во всех случаях, требуемых координационной теорией Вернера.

Далее, Л. М. Волштейну и И. О. Володиной удалось получить в кристаллическом состоянии соединения



ранее известные только в растворе. Последнее соединение удалось выделить в результате действия аммиака на *цис*-$PtGl_2$. Тем самым было обнаружено, что размыкание гликоколевых циклов в производных Pt(II) можно осуществлять не только действием кислот, но и действием аммиака (а также едких щелочей).

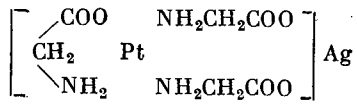
Очень большой интерес представляют данные Л. М. Волштейна и сотрудников относительно ступенчатого характера размыкания гликоколевых циклов в некоторых производных Pt(II). Оказалось, например, что процесс превращения H_2PtGl_4 в *цис*-$PtGl_2$, суммарно выражаемый уравнением

$$H_2PtGl_4 \longrightarrow \textit{цис}\text{-}PtGl_2 + 2GlH$$

протекает в две стадии. Первая из них выражается уравнением:

$$H_2PtGl_4 \longrightarrow HPtGl_3 + GlH$$

Соединение $HPtGl_3$ в свободном состоянии получить пока не удалось, однако Л. М. Волштейном и Г. Г. Мотягиной [33] выделена его соль $AgPtGl_3$, которой соответствует строение:



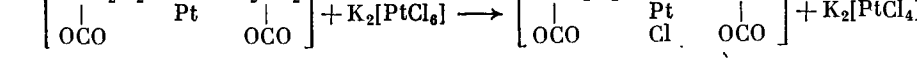
Другим примером ступенчатого размыкания циклов является тот факт, что при действии HCl на *цис*-$PtGl_2$ в первой стадии реакции происходит размыкание только одного гликоколевого цикла в соответствии с уравнением:

$$[PtGl_2] + HCl \rightleftarrows [PtGl(GlH)Cl]$$

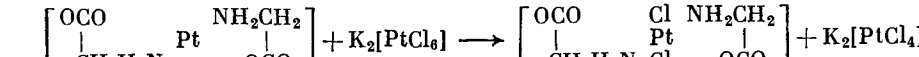
Соединение [PtGl(GlH)Cl] было выделено Л. М. Волштейном и И. О. Володиной.

Наконец, Л. М. Волштейну, М. Ф. Могилевкиной и Г. Г. Мотягиной [34] удалось обнаружить, что *цис*-$PtGl_2$ при нагревании с водным раствором GlH в значительной степени превращается в *транс*-изомер.

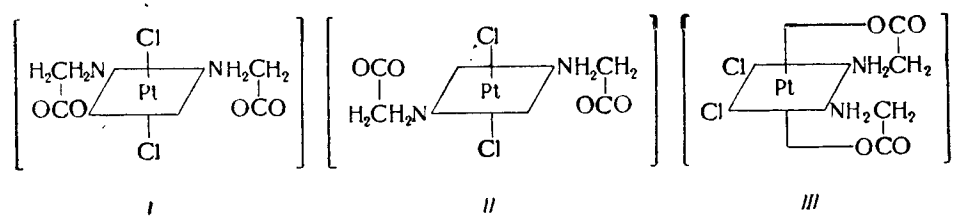
Получены также разнообразные гликоколевые производные Pt(IV). Основные пути их получения связаны с действием окислителей на комплексы Pt(II). Еще в 1941 г. А. А. Гринбергу [35] удалось синтезировать изомерные соединения состава $PtGl_2Cl_2$ посредством действия $K_2[PtCl_6]$ на геометрические изомеры $PtGl_2$. Реакции идут согласно уравнениям:



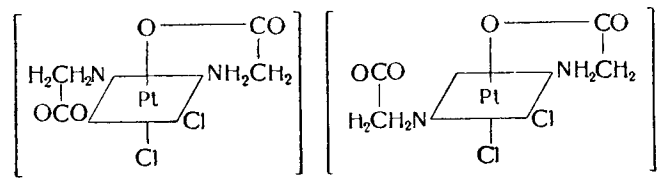
и



В соответствии с октаэдрической моделью соединение состава $PtGl_2Cl_2$ должно существовать в виде пяти изомеров следующего строения:



I II III



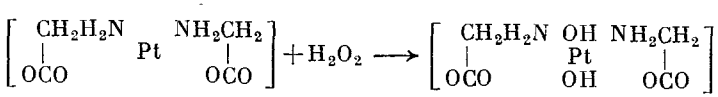
IV V

Описанная выше реакция привела к получению изомеров (I) и (II). Эти же изомеры получились при действии GlH на $K_2[PtCl_6]$ (А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн [36]).

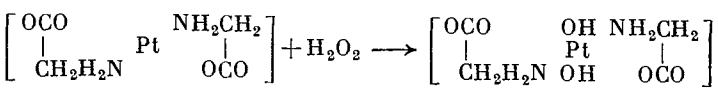
А. А. Гринбергу и Юань Кан [37] недавно удалось синтезировать изомеры (III) и (IV), используя вновь открытую реакцию, состоящую в том, что при действии перекиси водорода на комплексы Pt(II), содержащие координированные группы GlH, происходит присоединение двух гидроксилов по вновь образующейся координате с последующей внутрисферной нейтрализацией OH^- и GlH, приводящей к замыканию цикла. Если гликоколевое производное Pt(II) содержит

гликоколевые циклы, то имеет место только присоединение двух гидроксилов в *транс*-положении друг к другу.

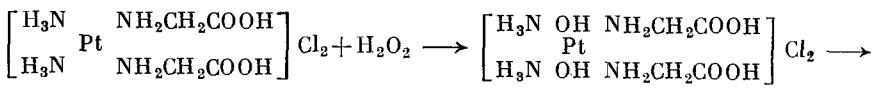
Так, при действии H_2O_2 на изомеры $PtGl_2$ имеют место реакции:

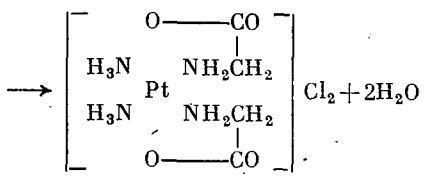


и

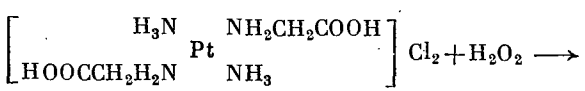


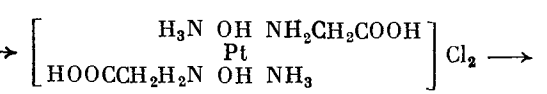
Если же действовать перекисью водорода на изомеры состава $[Pt(NH_3)_2(GlH)_2]Cl_2$, то идут превращения:

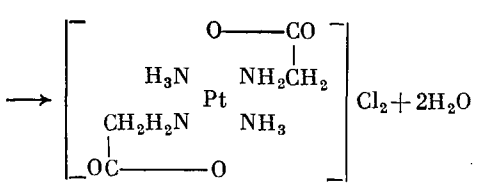




и



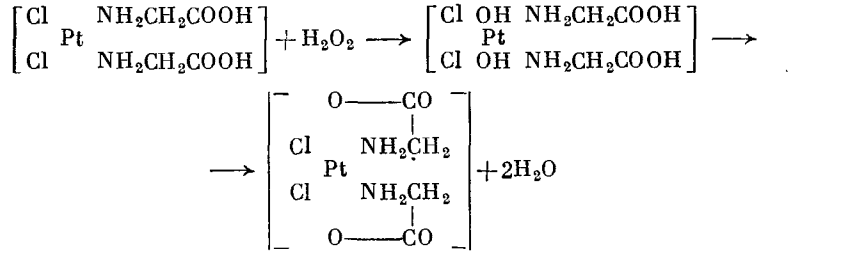




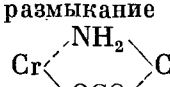
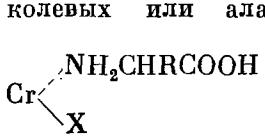
Конфигурации вновь синтезированных изомеров были подтверждены расщеплением их на оптические антиподы (А. А. Гринберг, О. Н. Адрианова и Юань Кан [38]). Действительно, только продукт окисления *цис*-$[Pt(NH_3)_2(GlH)_2]Cl_2$ удалось расщепить. *Транс*-изомер, как и следовало ожидать, оказался нерасщепляемым.

Возвращаясь к изомерам состава $PtGl_2Cl_2$, укажем, что изомер (III) получен при действии H_2O_2 на *цис*-дихлорид

$\begin{bmatrix} Cl & & NH_2CH_2COOH \\ & Pt & \\ Cl & & NH_2CH_2COOH \end{bmatrix}$, выделенный Волштейном и Володиной. Реакция синтеза может быть отображена уравнением:



Однако при выполнении этой реакции, кроме игольчатых кристаллов изомера (III), получаются пластинчатые кристаллы тоже состава $PtGl_2Cl_2$. Игольчатые и пластинчатые кристаллы могут быть разделены благодаря различию в их растворимости. Совокупность физических и химических свойств пластинчатых кристаллов $PtGl_2Cl_2$ заставляет приписать им строение изомера (IV).

Исследование комплексных соединений Cr(III) с гликоколем и аланином было проведено Л. М. Волштейном [39]. Внутренние комплексные соли состава $CrGl_3$ и $CrAn_3$ впервые выделены Л. А. Чугаевым [40] в 1910 г. Л. М. Волштейн показал, что при действии на эти соединения кислот происходит последовательное размыкание гликоколевых или аланиновых циклов (переход  в ).

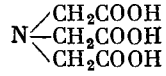
При этом образуются соединения типа $[CrGl_2(GlH)X]$, $[CrGl(GlH)_2X_2]$, $[Cr(GlH)_3X_3]$ или аналогичные аланиновые комплексы (где X — Cl^-, $C_2O_4H^-$ или $^1/_2\ C_2O_4^{2-}$). Получены также многие другие соединения, относящиеся к типам $[Cr(GlH)_6]X_3$, $[Cr(GlH)_5X]X_2$, $[Cr(GlH)_4X_2]X$, $[CrGl_2(GlH)_2]X$ и т. д.

Все эти соединения, содержащие в своем составе от одной до шести координированных при атоме хрома молекул GlH, обладают рядом своеобразных общих свойств. Они исключительно хорошо растворимы в воде, нерастворимы в большинстве органических растворителей, обладают более или менее значительными кислотными свойствами и в твердом состоянии не имеют кристаллической структуры. Их концентрированные водные растворы обладают свойствами высокомолекулярных соединений, в частности, очень большой вязкостью.

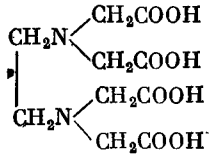
Криоскопическим методом было показано, что в концентрированных растворах имеет место далеко идущая полимеризация, уменьшающаяся при разбавлении. Полученные Л. М. Волштейном

соединения представляют собой интересный класс высокомолекулярных комплексов. По предположению автора работы полимеризация обусловлена образованием гликоколевых мостиков.

Ежовска-Тшебятовска, Пайдовский и Староста [41] нашли значения констант нестойкости для ряда гликоколевых производных трехвалентного хрома. За последнее десятилетие многими исследователями (Монком [42] в Англии, Ли и Дуди [43] в США и другими) были получены количественные данные, характеризующие устойчивость комплексных соединений многих металлов с различными аминокислотами, а также дипептидами. Наряду с работами, в которых были использованы природные аминокислоты, очень большое внимание было уделено работам с поликарбоксильными аминокислотами, типичными примерами которых являются нитрилотриуксусная кислота



и этилендиаминтетрауксусная кислота *



Подобные поликарбоксильные аминокислоты представляют собой лиганды, чрезвычайно склонные к комплексообразованию с металлами. Они могут проявлять высокие значения координационной емкости. Так, остаток нитрилотриуксусной кислоты может быть координативно четырехвалентным, а трилон Б даже координативно шестивалентным (за счет прикрепления к атому металла четырех карбоксильных кислородов и двух атомов азота). Их способность к комплексообразованию распространяется на щелочноземельные металлы и даже на литий и натрий.

Поскольку трилон Б может растворять осадки солей кальция и магния, он находит практическое применение для умягчения воды. Большие значения координационной емкости поликарбоксильных аминокислот (а также полиаминов) в сочетании с достаточной прочностью образующихся продуктов взаимодействия делает эти вещества (комплексоны) ценными реагентами для объемного определения ряда металлов и для создания растворов с практически постоянной концентрацией ионов данного металла. Расширение классического понятия о буферных системах и разработка новых методов комплексометрического титрования ионов многих металлов представляет собой заслугу швейцарского химика Шварценбаха [44].

* Двунатриевая соль этой кислоты известна под названием трилон Б.

Кроме того, поликарбоксильные аминокислоты широко используются в разнообразных производствах, где нужно устранить каталитическое действие тех или иных ионов металла, а также в сельском хозяйстве и в медицине. Одним из первых примеров успешного применения поликарбоксильных аминокислот в химической технологии было повышение выхода гидразина при его синтезе за счет окисления аммиака гипохлоритом натрия. Как известно, выход гидразина при этой реакции снижается за счет каталитического разложения гидразина следами ионов меди. Этилендиаминтетрауксусная кислота, образующая с ионами Cu^{2+} прочный комплекс, способствует уменьшению этого каталитического эффекта.

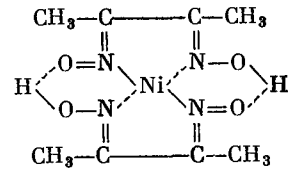
Та же этилендиаминтетрауксусная кислота играет существенную роль в процессах эмульсионной полимеризации углеводородов типа бутадиена или стирена. Подобная полимеризация инициируется свободными радикалами согласно схеме

$$ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow RO\cdot + OH^- + Fe^{3+}$$

где ROOH — органическая перекись, а RO· — свободный радикал. В реакциях такого типа существенно поддерживать на определенном уровне концентрацию ионов железа, что и может быть достигнуто за счет добавок небольших количеств трилона Б. Относительно разнообразных применений трилона Б и его аналогов в сельском хозяйстве и в медицине см. книгу С. Чаберека и А. Мартелла [45].

Что касается внутренних комплексных солей, уже нашедших себе широкое аналитическое применение, то прежде всего нужно упомянуть об открытой Л. А. Чугаевым реакции на никель. Л. А. Чугаев [46] еще в 1905 г. обнаружил, что при взаимодействии солей никеля с α-диоксимами получаются окрашенные в малиново-красный цвет труднорастворимые в воде соединения, в которых на один атом никеля приходятся две молекулы α-диоксима. В частности, с диметилглиоксимом получается соединение состава $Ni(DH)_2$.

Относительно строения подобных диоксиминов речь уже шла на стр. 179. Здесь приведем формулу строения диоксимина никеля в том виде, в каком ее дает Брэди [47]:

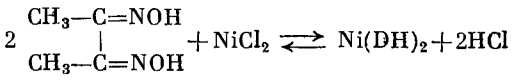


Как уже было указано на стр. 180, эта формула объясняет отсутствие у диоксиминов геометрической изомерии, связанной с расположением групп NOH и NO друг относительно друга. Наряду с этим эта формула объясняет тот факт, что в диоксиминах группа OH

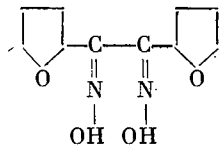
не показывает обычных, свойственных ей реакций, например, не ацетилируется при действии уксусного ангидрида, не дает метана при взаимодействии с магнийиодметилом и т. п.

Диоксимины никеля являются типичными внутрикомплексными соединениями. Производное никеля с диметилглиоксимом может быть возогнано в вакууме. Реакция с диметилглиоксимом является в высокой степени чувствительной. Она позволяет открыть 1 ч. никеля в 400 000 ч. воды *. Вместе с тем она с успехом применяется и для количественного определения никеля.

Взаимодействие солей никеля с диметилглиоксимом протекает согласно уравнению:



Ввиду обратимости процесса реакцию проводят в аммиачном растворе для связывания выделяющейся свободной минеральной кислоты. В данном случае специфической является именно атомная группировка α-диоксимов. Кроме диметилглиоксима, аналитическое применение нашел α-фурилдиоксим



Этот реактив в противоположность диметилглиоксиму растворим в воде.

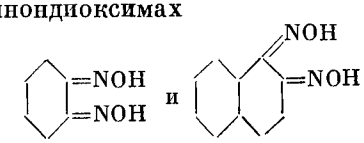
Л. А. Чугаев показал также, что α-диоксимы являются специфическим реактивом не только на никель, но и на Pd(II) и Fe(II).

Диоксимин палладия состава $Pd(DH)_2$ представляет собой шелковистые желтые кристаллы. Строение этого соединения, по-видимому, вполне аналогично диоксимину никеля. Диоксимин двухвалентного железа по составу и строению вполне отвечает соответствующим производным никеля и палладия. В отличие от этих последних он хорошо растворим в воде. Поэтому диметилглиоксим не может быть использован для осаждения закисного железа. Однако интенсивная красная окраска $Fe(DH)_2$ используется для целей качественного открытия и колориметрического определения железа. Если железо находится в трехвалентном состоянии, то его предварительно восстанавливают хлористоводородным гидроксиламином или сернистой кислотой.

Интересно, что специфичность диоксимной группировки для никеля в смысле образования интенсивно окрашенных, трудно-

* Это еще не предел чувствительности реакции.

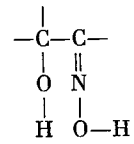
растворимых внутрикомплексных солей исчезает в ненасыщенных циклических *о*-дихинондиоксимах



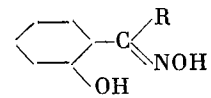
но вновь появляется в том случае, если ароматическое кольцо заменяется полиметиленовым.

Если для никеля специфичной является атомная группировка α-диоксимов, то специфичными для иона Cu^{2+} оказались соединения, одновременно содержащие в качестве функциональных групп OH и NOH.

В виде примера подобных соединений можно, с одной стороны, привести так называемые α-ацилоиноксимы, содержащие группировку

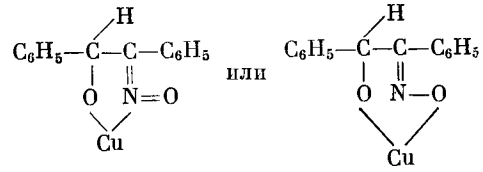


а с другой, — арилальдоксимы и арилкетоксимы, содержащие одну *о*-гидроксильную группу, т. е. соединения типа:



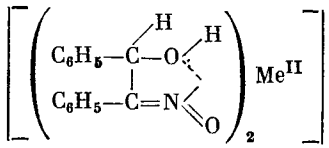
Простейший представитель соединений этого последнего типа, салицилальдоксим, был предложен в качестве реактива на ион меди.

Аналитические применения α-ацилоиноксимов изучались, главным образом, Файглем [48]. α-Бензоиноксим широко применяется на практике под названием купрон. Купрон дает с медью практически нерастворимый, окрашенный в зеленый цвет осадок. Этот осадок имеет состав

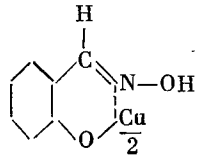


Строго говоря, он не является типичной внутренней комплексной солью, так как медь связана с обеими функциональными группами реагента OH и NOH главной валентностью.

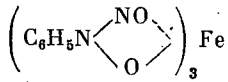
Однако тот же купрон бесспорно образует внутренние комплексные соли с никелем, палладием и двухвалентной платиной. Состав и строение этих производных выражаются формулой *



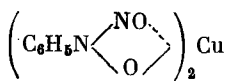
Комплексное соединение салицилальдоксима с медью, согласно Эфраиму, имеет строение:



О. Баудиш [49] уже довольно давно показал, что хорошим осаждающим реактивом как на медь, так и на трехвалентное железо является нитрозофенилгидроксиламин. В связи с этой способностью реактив этот и стали называть термином *купферон*. Комплексное соединение купферона с железом

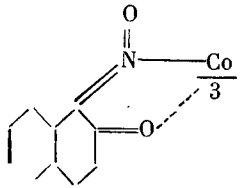


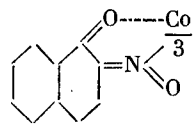
окрашено в красный цвет, а соль меди

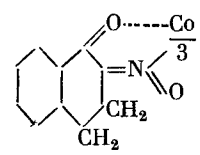


в серовато-белый цвет.

Характерными реактивами на кобальт являются α-нитрозо-β-нафтол, β-нитрозо-α-нафтол и 2-изонитрозо-1-кетотетралин. Состав и строение соответствующих труднорастворимых производных кобальта могут быть изображены формулами:



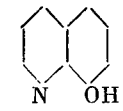




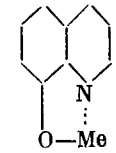
* Как для этого соединения, так и для изображенных ниже производных нитрозонафтолов и изонитрозокетотетралина мыслимы также формулы, в которых металл связан с кислородом главной валентностью, а с азотом — побочной.

Эти соединения и, в частности, α-нитрозо-β-нафтол обладают резко выраженной тенденцией к комплексообразованию с кобальтом. Так, было показано, что α-нитрозо-β-нафтол способен уже при слабом нагревании в водном растворе нацело вытеснить аммиак из $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Не имея возможности далее сколько-нибудь подробно останавливаться на прочих многочисленных случаях аналитического применения внутренних комплексных солей, упомянем лишь об *о*-оксихинолине (оксине):



Этот реактив оказался чрезвычайно ценным, так как он дает возможность, варьируя условия осаждения, получить труднорастворимые производные ряда элементов, построенные согласно схеме:

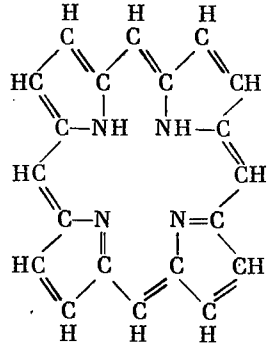


В настоящее время очень многие химики работают над дальнейшим развитием применения органических реактивов для целей качественного и количественного анализа. Уже полученные в этом направлении результаты являются в высокой степени многообещающими.

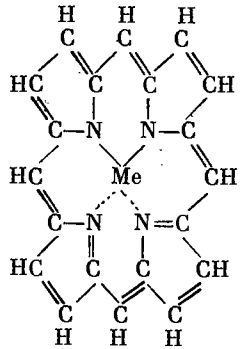
Целесообразно упомянуть здесь о работах Ю. А. Банковского, А. Ф. Иевиньша [50] и их сотрудников, предложивших 8-меркаптохинолин (тиооксин) и его производные в качестве реактивов на платиновые металлы и некоторые другие элементы.

Внутрикомплексные соли представляют очень большой интерес также с точки зрения углубленного понимания ряда важнейших процессов, происходящих в животных и растительных организмах. Из работ Вильштеттера [51] и Г. Фишера [52] известно, что важнейшие природные пигменты, хлорофилл и гемоглобин, по существу представляют собой не что иное, как внутренние комплексные соли, в которых центральные атомы (в хлорофилле — магний, в гемоглобине — железо) соединены при помощи сил главной валентности с радикалами $>NH$, а силами побочной — с радикалом $=N-$. Детали строения хлорофилла и гемоглобина во многом еще остаются спорными, но основные принципы их структуры могут считаться выясненными, главным образом, благодаря работам только что названных исследователей. Как в хлорофилле, так и в гемоглобине содержится так называемое порфириновое кольцо, содержащее четыре пиррольных ядра, соединенных друг с другом посредством метиновых групп. Центральные атомы, по-видимому, связаны со всеми четырьмя

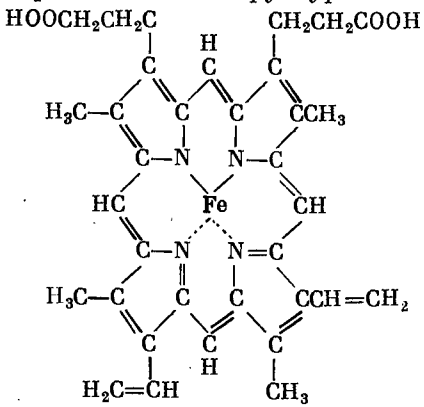
пиррольными ядрами, причем два из них соединены главной, а два — побочной валентностью. Приводим предложенную Г. Фишером формулу вещества, лежащего в основе всех естественных и искусственных порфиринов и названного порфином:



Простейшим внутренним комплексным солям, производным порфина, приписывается структура



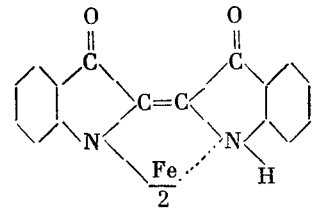
Гемохромогену приписывается структура:



Хлорофилл отличается от гемоглобина только природой центрального атома и радикалов, замещающих водород в CH-группах порфина.

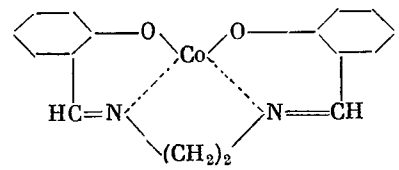
Учитывая физиологическую функцию хлорофилла и гемоглобина, можно видеть, что как процесс ассимиляции углекислого газа зелеными растениями, так и процесс дыхания животных осуществляются при посредстве внутренних комплексных солей. Детальный механизм этих процессов пока неясен. Однако очень интересно и важно то, что дыхательная функция разнообразнейших беспозвоночных осуществляется при посредстве внутрикомплексных соединений, содержащих металлы переменной валентности (медь, марганец, ванадий).

В 1927 г. Кунц и Кресс [53] описали очень интересное внутрикомплексное соединение железа с индиго, которое по своим свойствам напоминает гемоглобин. Это соединение, получающееся при взаимодействии карбонила железа с индиго в пиридиновом растворе и представляющее собой желтовато-красный порошок, имеет состав и строение, выражаемые формулой:



Это соединение, как и гемоглобин — производное Fe(II). При растворении в пиридине оно легко присоединяет одну молекулу кислорода на каждый атом железа. Этот процесс сопровождается изменением окраски. Присоединенная молекула кислорода держится очень непрочно: так, она нацело отщепляется в вакууме, причем вновь получается исходное соединение. Окись углерода, как и в случае гемоглобина, отравляет это вещество, отнимая у него способность присоединять и отдавать кислород. В этом соединении можно видеть относительно просто построенную модель дыхательного фермента.

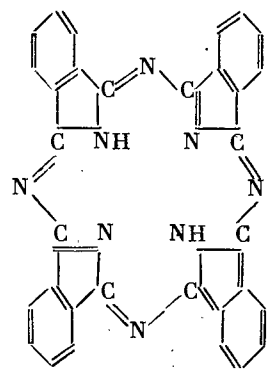
Недавно были описаны и изучены соединения, обладающие способностью обратимо присоединять кислород из воздуха. Наиболее изучено в этом отношении соединение кобальта с салицилальдегид-этилендиимином состава:



Подобные соединения допускают осуществление циклических процессов, позволяющих регенерировать в чистом виде поглощенный кислород (отщепление присоединенного кислорода происходит в условиях слабого нагревания).

Наряду с железом и кобальтом к числу элементов, способных к обратимому связыванию молекулярного кислорода, относится также рений и, в частности, соединения, содержащие ион $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (Б. Ежовска-Тшебятовска и Е. Пшиварска) [54].

Довольно много работ было посвящено изучению так называемых «фталоцианинов» металлов. Фталоцианином называется темно-синее красящее вещество, которому приписывают структуру:



Атомы водорода имидогрупп могут замещаться металлами, причем образуются характерные и прочные внутренние комплексные соли. Производные фталоцианина во многих отношениях аналогичны производным порфирина.

3. ИЗО- И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Уже с давних пор известно, что многочисленные многоосновные кислородные кислоты могут взаимодействовать друг с другом с образованием *сложных минеральных кислот*, или *поликислот*. Во многих случаях подобные соединения можно формально рассматривать как продукты соединения кислородной кислоты с несколькими молекулами кислотного ангидрида или окисла, обладающего амфотерными свойствами.

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ангидрида этой же кислоты, то получаются так называемые *изополикислоты*, примером которых (или их солей) могут служить полихромовые кислоты: $H_2[CrO_4(CrO_3)]$ (двухромовая кислота), $H_2[CrO_4(CrO_3)_2]$ (трихромовая кислота), $H_2[CrO_4(CrO_3)_3]$ (тетрахромовая кислота) *, тетрамолибденовая кислота, метавольфрамовая кислота эмпирического состава $H_2W_4O_{13}$, многочисленные поливанадаты, полиниобаты, полисиликаты и т. п.

Если же к молекуле кислородной кислоты присоединяются окислы элементов, отличных от центрального атома кислородной кислоты, то образуются *гетерополикислоты*.

В качестве классических примеров гетерополикислот можно привести кислоты эмпирического состава:

Фосфорномолибденовую $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$
Фосфорновольфрамовую $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$
Кремнемолибденовую $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$
Борновольфрамовую $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot nH_2O$ и др.

Отдельные указания на существование подобного типа соединений встречаются уже в работах начала XIX в. Так, фосформолибдат аммония, который и сейчас находит широчайшее аналитическое применение, был впервые получен и описан Берцелиусом [55] еще в 1826 г.

Детальное же изучение соединений этого типа началось с работ Мариньяка [56] над кремневольфраматами. Мариньяк впервые точно установил состав соответствующих соединений, отметил своеобразие их химических свойств, но не входил в обсуждение принципов их строения.

Исследования целого ряда последующих авторов, проведенные во второй половине XIX и в начале XX в., чрезвычайно расширили рамки экспериментального материала в соответствующей области и дали возможность подойти к теоретическому объяснению особенностей состава и свойств гетерополикислот.

Очерк общих свойств гетерополикислот. Способность к образованию гетерополианионов является характерной для большого числа анионов многоосновных слабых кислот.

В роли комплексообразователей часто выступают производные семивалентных иода и марганца, шестивалентных серы, селена и теллура, пятивалентных фосфора и мышьяка, четырехвалентных кремния, титана, циркония, церия, тория и олова, трехвалентных бора, алюминия, железа, хрома, марганца, кобальта и родия, двухвалентных никеля, марганца и бериллия (а возможно и меди). Кроме того, могут существовать также гетерополианионы, согласно воззрениям Копо [57] производящиеся от полимерной формы воды.

В роли присоединенных молекул окисла чаще всего приходится видеть окислы шестивалентных молибдена и вольфрама, а также пятивалентного ванадия. Однако известны также отдельные

* Строение полихромовых кислот дано здесь с точки зрения указанного формального представления. С точки зрения ниже разбираемой теории Миолати — Розенгейма трихромовую кислоту надо изображать формулой $H_2[CrO_2(CrO_4)_2]$, а тетрахромовую — формулой $H_2[CrO(CrO_4)_3]$.

гетерополикислоты, в которых к аниону комплексообразователя присоединены окислы шестивалентного хрома, а также окислы некоторых других элементов.

Как гетерополикислоты, так и изополикислоты получаются при взаимодействии соответствующих компонентов в водном растворе. Так, полихроматы, поливольфраматы, поливанадаты чаще всего получаются либо при растворении соответствующих ангидридов в растворах хроматов, вольфраматов, ванадатов щелочных металлов, либо при осторожном постепенном добавлении к растворам простых солей упомянутых кислот какой-нибудь минеральной кислоты (образование ангидрида in statu nascendi). Эти же пути используются и для синтеза гетерополикислот. Так, производные фосфорновольфрамовой кислоты можно приготовить либо путем растворения WO_3 в растворах щелочных фосфатов, либо путем осторожного подкисления раствора, содержащего смесь фосфатов и вольфраматов щелочных металлов. В зависимости от стехиометрического соотношения компонентов, а также от кислотности раствора можно выделить из раствора соединения, различающиеся по составу.

Анионы гетерополикислот и соответствующих солей весьма чувствительны к щелочам. Непрочные гетерополианионы могут разрушаться уже под действием воды, так что для их выделения в неизменном состоянии необходим избыток одного из компонентов или присутствие кислоты. Под действием сильнощелочных агентов разрушаются даже наиболее прочные гетерополикислоты.

Прочность комплексного аниона гетерополисоединений варьирует в весьма широких пределах в зависимости от природы сочетающихся компонентов. Характерные для всего этого класса соединений общие физические и химические свойства определяются, с одной стороны, большими величинами молекулярного веса, а с другой, — высокими значениями основности.

Одним из характерных свойств является присущая в особенности свободным кислотам резко выраженная способность к кристаллизации. При этом образуются кристаллы, как правило, весьма богатые кристаллизационной водой.

Так, фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамовая, кремневольфрамовая и борновольфрамовая кислоты образуют кристаллогидраты следующего состава *:

$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 30H_2O$ и $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 24H_2O$

$H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 30H_2O$ и $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O$

$H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 30H_2O$

$H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 30H_2O$ и $H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O$

$H_3BO_3 \cdot 12WO_3 \cdot 31H_2O$

* Приведенные в каждом столбце кристаллогидраты изоморфны между собой.

Кроме этих кристаллогидратов, известны и более бедные водой формы. Однако эти последние кристаллизуются заметно хуже.

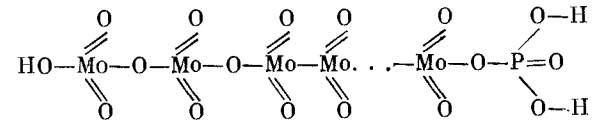
Все прочные гетерополикислоты, а также многие производящиеся от них соли характеризуются большой растворимостью в воде. Это свойство резко отличает гетерополикислоты от входящих в их состав окислов типа MoO_3, WO_3 и V_2O_5. Многие гетерополикислоты легко растворяются в очень малых количествах воды с образованием сиропообразных жидкостей значительной плотности (2,8—3,4 $г/см^3$). Точно так же свободные гетерополикислоты в известных условиях способны давать соединения оксониевого типа. Соли гетерополикислот с щелочноземельными, а также со многими тяжелыми металлами относительно хорошо растворимы в воде. Из солей щелочных металлов наименьшей растворимостью отличаются соли цезия. В ряде случаев труднорастворимы соли аммония; соли серебра и закисной ртути в большинстве случаев практически нерастворимы.

Серебряные и ртутные соли гетерополикислот обычно выпадают в виде аморфных осадков. Иногда подобные аморфные осадки при стоянии под маточным раствором постепенно кристаллизуются. Характерным признаком ряда гетерополикислот является присущая им способность осаждать растворенный белок. Эта реакция широко используется в биологической химии. Наряду с белками гетерополисоединения дают практически нерастворимые соли с множеством азотсодержащих органических оснований и, в частности, с алкалоидами. Труднорастворимые и хорошо кристаллизующиеся соли были получены с гуанидином.

Как мы увидим дальше, это обстоятельство имеет важное значение для теории строения гетерополисоединений.

Данные о состоянии гетерополикислот и их солей в растворе будут рассмотрены в связи с разбором теоретических представлений об их строении. Там же будет упомянут вопрос о структуре кристаллической решетки гетерополисоединений.

О строении гетерополикислот. Прежние представления о структуре гетерополисоединений сводились к изображению их состава с помощью цепных формул типа:



Таким образом, например, фосфорномолибденовая кислота изображалась в виде цепи из тринадцати звеньев, связанных между собой через кислород.

В основе подобных формул, кроме обычных представлений типа «цепной» теории, лежало убеждение, что основность гетерополикислоты равна основности кислоты, играющей роль

комплексообразователя. Соответствующее убеждение возникло еще со времени работы Берцелиуса о фосформолибдате аммония.

С этой точки зрения все гетерополикислоты, производящиеся от ортофосфорной или ортоборной кислоты путем присоединения молекул ангидридов, должны были бы вести себя как трехосновные кислоты, все соли, производящиеся от ортокремневой кислоты — как четырехосновные и т. п. Миолати[58] впервые попытался проверить такие представления, используя физико-химические методы, сыгравшие столь крупную роль в обосновании структуры и типа ионного распада аммиакатов, двойных солей и т. п. В частности, он пользовался методом измерения электропроводности, а также электрометрическим титрованием свободных гетерополикислот едким натром. Результаты измерений молекулярной электропроводности дают в этом случае несколько менее отчетливую и ясную картину типа ионного распада по сравнению с той, которая характерна для описанных выше комплексов типа аммиакатов, аминатов и двойных солей. Это объясняется сложностью и взаимным наложением равновесий, имеющих место в растворах гетерополикислот.

Кондуктометрическое титрование $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ и $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ едким натром показало, что эти кислоты требуют для нейтрализации большего числа эквивалентов щелочи, чем это полагалось бы для трехосновных кислот. В частности, при кондуктометрическом титровании кислот $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ и $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ первый резкий минимум электропроводности обнаруживается при добавлении 6 эквивалентов NaOH. Далее электропроводность вновь нарастает, и второй перегиб соответствует добавлению 26 эквивалентов NaOH.

Эти результаты были истолкованы следующим образом. Вначале добавляемая щелочь идет, главным образом, на нейтрализацию многоосновной кислоты; минимум на кривой нейтрализации свидетельствует о том, что соответствующие кислоты характеризуются основностью не ниже 6. Дальнейшее добавление щелочи обусловливает отрыв от комплексного аниона координированных радикалов, переходящих при этом соответственно в молибдаты или вольфраматы.

Добавление 26 эквивалентов NaOH соответствует превращению исходной гетерополикислоты в смесь $Na_2HPO_4 + 12Na_2MoO_4$.

Подобные же результаты были получены при титровании гетерополикислот с метиловым оранжевым (6 эквивалентов NaOH) и с фенолфталеином (26 эквивалентов NaOH).

Основываясь на этих данных, а также на сопоставлении закономерностей состава гетерополикислот, Миолати предложил теорию строения гетерополикислот в духе основных воззрений координационной теории. Эти теоретические воззрения были в дальнейшем подробно развиты Розенгеймом[59] и его учениками.

Закономерности состава гетерополисоединений сводились в основном к тому, что в подавляющем большинстве случаев число молекул ангидрида, способных присоединиться к молекуле кислоты, играющей роль комплексообразователя, не превышает 12. Известны гетерополисоединения, в которых это число не достигает 12, но не известны сколько-нибудь хорошо изученные соединения, в которых это число было бы превзойдено.

Миолати и Розенгейм полагают, что можно рассматривать гетерополисоединения как производные высших форм кислородных кислот типа $H_{12-n}[X^nO_6]$ (где n — валентность центрального атома кислородной кислоты), в которых атомы кислорода замещены кислотными остатками MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, $V_2O_6^{2-}$ и т. п. (табл. 52).

Таблица 52

Гетерополисоединения

Центральные атомы	Исходная кислота	Состав гетерополисоединений
I(VII)	H_5IO_6	$Me[I(MoO_4)_6]$, $Me_5[I(WO_4)_6]$
Te(VI)	H_6TeO_6	$Me_6[Te(MoO_4)_6]$, $Me_6[Te(WO_4)_6]$
P(V)	H_7PO_6	$Me_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $Me_7[P(W_2O_7)_6]$, $Me_7[P(V_2O_6)_6]$
Si(IV)	H_8SiO_6	$Me_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, $Me_8[Si(W_2O_7)_6]$
B(III)	H_9BO_6	$Me_9[B(W_2O_7)_6]$

Из исходных кислот в свободном состоянии известны только H_5IO_6 и H_6TeO_6. Остальные исходные кислоты в свободном состоянии не получены. В табл. 52 наряду с соединениями, содержащими на один центральный атом 12 молекул типа MoO_3 (6 радикалов типа Mo_2O_7), приведены также соединения, содержащие 6 молекул типа MoO_3. В обоих случаях мы имеем дело с соединениями, в которых все кислородные атомы исходного аниона $[X^nO_6]^{12-n}$ замещены кислотными остатками.

Гетерополисоединения, в которых комплексный анион проявляет максимальную возможную основность, называются с точки зрения рассматриваемой теории предельными. Если при этом все кислородные атомы исходного иона XO_6 замещены кислотными остатками, говорят о *насыщенных* предельных гетерополисоединениях. Применяя к этим соединениям октаэдрическую модель, полагают, что каждый координированный кислотный остаток занимает одну вершину октаэдра, в центре которого находится центральный атом исходного иона XO_6. Для подтверждения этой теории нужно было прежде всего доказать, что значения основности гетерополикислот действительно такие же, как и в исходных гипотетических кислотах.

Приведенные выше данные кондуктометрического титрования, осуществленного для фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой

кислот, не полностью решали вопрос. Так, из кривой титрования следовало, что эти кислоты шестиосновны. Между тем, согласно теории Миолати — Розенгейма, основность их должна была бы равняться семи. Авторы теории полагают, что это несоответствие обусловлено сложностью перекрывающих друг друга процессов в растворах данных кислот.

Сложность рассматриваемых процессов обусловлена прежде всего тем, что гетерополикислоты и их соли, будучи не очень прочными комплексами, не только диссоциируют

$$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \rightleftarrows 7H^+ + [P(Mo_2O_7)_6]^{7-}$$

(причем диссоциация, разумеется, происходит ступенчато), но подвергаются также и гидролитическому расщеплению типа

$$H_7[P(Mo_2O_7)_6] + H_2O \rightleftarrows H_7[PO(Mo_2O_7)_5] + H_2Mo_2O_7$$

и т. д.

Были произведены попытки внести ясность в этот вопрос посредством получения солей, в которых проявлялась бы высшая возможная основность гетерополикислоты. Действительно, в ряде случаев, по-видимому, удалось выделить подобные соединения. Так, в литературе описаны соли состава:

$$(CN_3H_6)_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 8H_2O,$$
$$(CN_3H_6)_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 12H_2O \text{ (где } CN_3H_5 \text{ — гуанидин)},$$
$$K_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 14H_2O$$

а также ряд соответствующих солей, в которых роль катионов играют ионы одновалентных серебра или ртути.

Позднее были описаны этого же типа соли, в которых роль катиона играют комплексные катионы аммиакатов и аминатов кобальта и хрома (Спаку и Николаеску [60]).

Величина молекулярной электропроводности только что упоминавшихся гуанидиновых солей находится в качественном согласии с представлениями рассмотренной теории. Так, молекулярная электропроводность $(CN_3H_6)_7P(Mo_2O_7)_6$ составляет 1016,4 ($t = 25°$ С, $V =$ $= 1024$ *л*). Соответствующая величина для вольфрамового производного при тех же условиях 1136,8. В обоих случаях электропроводность довольно круто нарастает с разведением.

Приведенные данные в совокупности с очень высокими значениями молекулярной электропроводности для соответствующих свободных кислот (молекулярная электропроводность свободной фосфорновольфрамовой кислоты равна 1921,5 при $t = 25°$ С и $V =$ $= 1024$ *л*) можно рассматривать как довод в пользу обоснования изложенной теории *.

Представления Миолати — Розенгейма получили весьма широкое распространение. Это объясняется в первую очередь тем, что на

* При полной диссоциации свободная фосфорновольфрамовая кислота должна была бы обнаружить более высокую электропроводность.

основе этих представлений удалось систематизировать большое количество соединений весьма сложного эмпирического состава.

Наряду с соединениями предельного типа должны существовать и разнообразные гетерополисоединения, в которых либо не все атомы кислорода замещены кислотными остатками, либо отдельные атомы кислорода замещены различными кислотными остатками. Кроме того, могут существовать также производные более бедных водой *исходных* гидратов.

Так, от гидрата H_7PO_6 могут быть теоретически производимы не только насыщенные предельные кислоты типа $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ или $H_7[P(W_2O_7)_6]$, но также и соединения типа $H_7[PO(Mo_2O_7)_5]$, $H_7[PO_2(Mo_2O_7)_4]$, $H_7[PO_3(Mo_2O_7)_3]$, а также соединения типа $H_7[P(Mo_2O_7)_3(V_2O_6)_3]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_4(V_2O_6)_2]$, $H_7[PO(Mo_2O_7)_4V_2O_6]$ и др. Очень многие подобные соединения, действительно, удалось получить, а многочисленные ранее полученные гетерополисоединения легко находят себе место в пределах изложенной теории.

Однако вопрос о строении гетерополикислот отнюдь не может считаться разрешенным в той мере, в какой это можно сказать о более простых комплексах типа аммиакатов или двойных солей. Прежде всего не имелось достаточно надежных экспериментальных данных, которые позволяли бы утверждать, что координированы действительно группы типа W_2O_7 или Mo_2O_7.

В связи с этим были высказаны воззрения, согласно которым гетерополианионы представляют собой *двуслойные* комплексы (Пфейффер). С этой точки зрения центральный атом, характеризующийся к. ч. 6, окружен 6 атомами кислорода, а ион типа RO_6 в свою очередь окружен 12 молекулами типа WO_3 или MoO_3.

Так, фосфорновольфрамовая кислота, которая по Миолати — Розенгейму построена в соответствии с формулой $H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot nH_2O$, по Пфейфферу [61], должна быть изображена формулой $H_7[PO_6(WO_3)_{12}]\cdot nH_2O$.

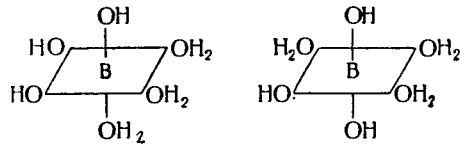
Пространственное расположение в данном случае можно представить себе таким образом, что центральный атом располагается в центре двух вставленных друг в друга кубов. Центры шести граней внутреннего куба заняты 6 атомами кислорода, входящими в состав радикала PO_6, в то время как 12 молекул WO_3 занимают середины ребер наружного куба.

Обе рассматриваемые схемы строения требуют наличия у гетерополикислот большого разнообразия изомерных форм. Как известно, нахождение предвидимых теоретически изомеров и доказательство их строения имели важное значение для укрепления координационной теории. Однако среди гетерополикислот пока не известно случаев изомерии, которые вытекали бы из схемы Миолати — Розейнгейма.

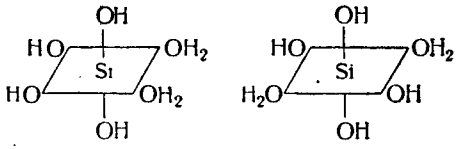
Известные еще с 1864 г. явления своеобразной изомерии борновольфрамовой кислоты $H_9[B(W_2O_7)_6]$ и кремневольфрамовой кислоты

$H_8[Si(W_2O_7)_6]$, каждая из которых дает по два ряда солей, одинаковых по составу, но различающихся по свойствам, не поддавались объяснению с точки зрения модели Миолати — Розенгейма.

Пфейффер пытался вывести эту изомерию из своей модели. Представляя себе исходную кислоту $H_9[BO_6]$ в виде $B(OH)_3(H_2O)_3$, а исходную кислоту $H_8[SiO_6]$ в виде $Si(OH)_4(H_2O)_2$, он на основе октаэдрической модели вполне законно допустил, что каждое из этих соединений должно существовать в двух геометрически изомерных формах следующего строения



и соответственно:



В данном случае геометрическая изомерия обусловлена неодинаковым относительным расположением групп OH^- и H_2O. Подобная изомерия, формально возможная, фактически должна была бы быть очень неустойчивой за счет легкого перемещения ионов водорода. В растворе подобные изомеры должны были бы легко переходить друг в друга.

Пфейффер нашел возможным распространить только что изложенное представление и на тот случай, когда все водороды, как от молекул воды, так и от гидроксильных групп, находятся в состоянии ионов или замещены металлами. Таким образом, он приходит к формулам типа $H_9[BO_3^-O_3^{2-}]$ и допускает геометрическую изомерию за счет неодинакового взаимного расположения кислорода O^- и O^{2-}. Подобное представление является весьма мало вероятным с учетом того, что кислороды, обозначаемые символами O^- и O^{2-}, по существу идентичны и представляют собой O^{2-}.

Никаких других сколько-нибудь убедительных данных, говорящих в пользу пространственных представлений Миолати — Розенгейма или Пфейффера, не имеется. Таким образом, можно констатировать, что обе эти теории лишены сколько-нибудь прочной стереохимической базы.

Многочисленные исследования были посвящены изучению реальной природы частиц в растворах изо- и гетерополикислот, а также рентгеноструктурному анализу солей изо- и гетерополикислот.

При проведении исследований в растворах применялись разнообразные физико-химические и физические методы. В качестве примера таких методов можно привести определение ионных весов образующихся в растворе частиц измерением скорости диффузии и скорости диализа, определение изменения *числа* находящихся в растворе частиц с помощью криоскопических измерений, различные видоизменения потенциометрического метода и др. Методы диффузии и диализа первоначально были применены главным образом немецкими химиками, в частности Яндером [62] и Бринтцингером [63]. Большие трудности, связанные с правильным истолкованием результатов измерений коэффициентов скорости диффузии и диализа, не позволили с уверенностью установить веса образующихся ионов. Однако общий характер процессов, происходящих при подкислении растворов вольфраматов, молибдатов, ванадатов или же растворов, которые одновременно содержат компоненты, способные к сочетанию с образованием гетерополианионов, может считаться установленным.

Точно так же удалось в некоторой мере разъяснить природу процессов, происходящих в разбавленных растворах свободных гетерополикислот.

Нормальные вольфраматы и молибдаты, содержащие ионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-}, существуют в нейтральных и щелочных растворах. При подкислении таких растворов имеет место промежуточное образование ионов типа HWO_4^- и $HMoO_4^-$, а также свободных кислот типа H_2WO_4 и H_2MoO_4, однако это сопровождается быстро идущей конденсацией с образованием продуктов, состав которых определяется значением pH среды. Так, по данным Яндера и Экснера [64] в интервале pH от 14 до 8 в растворах вольфраматов существуют в основном ионы WO_4^{2-}. При подкислении имеет место конденсация, причем в интервале pH от 6 до 1,5 образуются паравольфраматы в приблизительном соответствии с уравнением:

$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftarrows [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O$$

Имеются также указания на то, что указанный конденсированный ион способен во времени присоединить еще два иона водорода с образованием иона $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$.

Согласно Суше [65], ион $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$, называемый производным псевдометавольфрамовой кислоты по ряду свойств, и, по-видимому, по структуре, заметно отличается от иона паравольфрамовой кислоты $[HW_6O_{21}]^{5-}$.

По мнению ряда исследователей, именно ион $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$ способен реагировать с фосфат-ионами с образованием гетерополианионов фосфорновольфрамовой кислоты.

В концентрированных растворах вольфраматов при pH ниже трех имеются некоторые указания на образование более конденсированных продуктов с примерно удвоенным значением ионного

веса (ионы, содержащие не менее 12 атомов вольфрама). При pH, близком к единице, достигается изоэлектрическая точка, растворы становятся нестойкими и с большей или меньшей скоростью образуются осадки вольфрамовой кислоты. В более кислых растворах вольфрамовая кислота уже начинает вести себя как основание с образованием катионов типа вольфрамила.

Соотношения, имеющие место в растворах солей молибденовой кислоты, примерно аналогичны.

При подкислении растворов молибдатов также происходит образование конденсированных форм. Данные Яндера говорят за то, что процесс может быть выражен уравнением

$$6MoO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftarrows [HMo_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O$$

или уравнением:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftarrows [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

Тщательные исследования Линдквиста [66] показали, что ион $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ соответствует так называемой парамолибденовой кислоте.

Согласно Яндеру, нельзя считать исключенным такое положение, при котором гекса- и гептамолибдатные ионы находятся в равновесии в соответствии с уравнением:

$$[HMo_6O_{21}]^{5-} + MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows [Mo_7O_{24}]^{6-} + H_2O$$

Существуют и более конденсированные формы полимолибденовых кислот.

В случае ванадатов разнообразие конденсированных форм, по-видимому, еще больше. Как уже упоминалось выше, в разбавленных растворах фосфорновольфрамовой кислоты имеют место равновесия типа:

$$[PO_4 \cdot 12WO_3]^{3-} + 3H_2O \rightleftarrows [H_3W_6O_{21}]^{3-} + [PO_4 \cdot W_6O_{18}]^{3-} + 3H^+$$

и

$$[PO_4 \cdot W_6O_{18}]^{3-} + 3H_2O \rightleftarrows [H_3W_6O_{21}]^{3-} + H_2PO_4^- + H^+$$

Наличие подобных (а, возможно, и более сложных) равновесий, естественно, сильно затрудняет трактовку описанных выше опытов Миолати (стр. 534).

Приведенных данных достаточно, чтобы составить себе представление об очень большой сложности отношений в растворах изо- и гетерополикислот.

Что касается рентгеноструктурных исследований, то они подтвердили наличие в кристаллических парамолибдатах иона $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.

Работы Кеггина [67] и его сотрудников показали, что предельные гетерополикислоты типа фосфорновольфрамовой или кремнемолибденовой кислоты построены в соответствии с формулами $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ или $K_3H[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$. В центре комплексного иона находится тетраэдр XO_4 (где X — P или Si). Этот тетраэдр окружен октаэдрами WO_6 или MoO_6, имеющими общие атомы кислорода как друг с другом, так и с тетраэдром XO_4. Результирующая конфигурация отвечает центральному атому P или Si, окруженному четырьмя группами W_3O_{10} или Mo_3O_{10}.

Можно видеть, что формулы Кеггина не находятся в согласии ни с представлениями Миолати — Розенгейма, ни с представлениями Пфейффера. Точно так же пока еще нет достаточного соответствия рентгенографических данных с данными исследования состояния гетерополикислот в растворах. Согласно Кеггину, основность гетерополикислот не должна превышать основности кислоты, отвечающей центральному атому комплекса. Основность фосфорновольфрамовой кислоты не должна превышать трех, а кремнемолибденовой — четырех. В этом смысле как бы возродилось воззрение Берцелиуса.

Безоговорочное принятие формул Кеггина требует радикального изменения трактовки опытов Миолати, а также дополнительного объяснения состава гетерополисолей, который отвечает требованиям теории Миолати — Розенгейма.

Следует отметить, что Е. А. Никитиной [68] удалось получить соли фосфорномолибденовой кислоты, в которых на один гетерополианион, по-видимому, приходится 11 эквивалентов основания.

Окончательное разъяснение имеющих здесь место отношений безусловно требует дальнейших исследований. То же самое может быть повторено и относительно изомерии борновольфрамовой и кремневольфрамовой кислот, самое существование которой за последнее время ставится некоторыми авторами под сомнение.

Интересная попытка согласовать существование солей высокоосновных гетерополикислот с результатами рентгеноструктурного анализа была сделана Б. В. Некрасовым [69] (1941 г.). За последние годы изучением сложных минеральных кислот усиленно занимались в целом ряде лабораторий разных стран. Румынский физико-химик Р. Рипан [70] с сотрудниками изучала изменение концентрации ионов водорода с разбавлением некоторых насыщенных гетерополикислот. Они пришли к выводу, что кремневольфрамовая кислота диссоциирует не ступенчато, а одновременно, отделяя четыре иона * водорода (dissociation unique); такая же одновременная диссоциация с отщеплением трех ионов водорода имеет место и для фосфорновольфрамовой кислоты. Вместе с тем Рипан считает, что, кроме «сильной» кислотной функции, отвечающей отщеплению четырех ионов водорода кремневольфрамовой кислоты или трех ионов водорода фосфорновольфрамовой кислоты, указанные гетерополикислоты характеризуются также наличием «слабой» кислотной функции, отвечающей отщеплению остальных ионов водорода. Это отщепление происходит,

* По мнению автора книги, такая практическая «одновременность» совместима с небольшим различием констант диссоциации.

согласно Рипан, после нейтрализации ионов водорода, отвечающих сильной кислотности. Рипан предлагает отразить эту неравноценность ионов водорода в составе гетерополикислот с помощью формул типа

$$\frac{H'_4}{H''_4}[Si(W_2O_7)_6] \quad \text{или} \quad \frac{H'_3}{H''_4}[P(W_2O_7)_6]$$

где H′ — одновременно отщепляющиеся ионы водорода, отвечающие сильной кислотной функции, а H″ — отвечают слабой кислотной функции. Согласно Рипан, отщепляющиеся в первую очередь ионы водорода соответствуют основности исходной ненасыщенной кислоты (ортокремневой, ортофосфорной и т. п.), а ионы водорода, отвечающие слабой кислотности, возникают из присоединившихся молекул воды.

В. И. Спицын и его сотрудники в ряде работ [71] применили радиоактивные индикаторы и метод изотопного обмена к изучению свойств, строения и реакционной способности некоторых аквополи- и гетерополисоединений. Изотопные методы сочетались с различными физико-химическими приемами исследования (тензиметрия, потенциометрическое титрование, термический анализ и др.). В результате удалось получить новые сведения о свойствах и строении полисоединений и прийти к некоторым новым представлениям об их структуре. Согласно приведенным выше данным (стр. 539), при подкислении растворов, содержащих соли кислот, образующих гетерополисоединение, например, вольфрамат и арсенат, сначала образуется анион изополисоединения $[HW_6O_{21}]^{5-}$, и только затем уже в условиях сильнокислой среды получается гетерополисоединение.

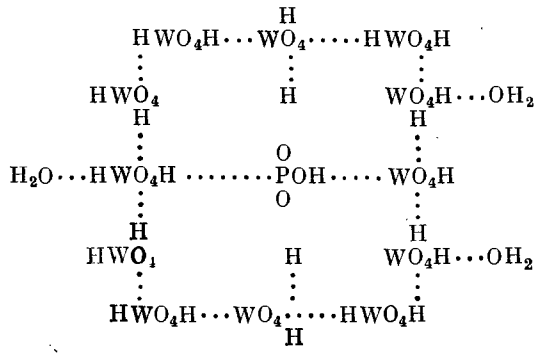
В. И. Спицын считает, что ион изополисоединения на самом деле содержит воду и является аквополисоединением: $[HW_6O_{21}\cdot aq]^{5-}$. Применяя электрохимический способ получения гетерополисоединений, В. И. Спицын и К. Г. Конева [72] показали, что в анодном пространстве электролизера смесь Na_2HPO_4 и Na_2WO_4 при постепенном понижении pH, проходит ряд стадий образования ненасыщенных гетерополисоединений или двойных солей с Na_2WO_4, прежде чем возникает фосфоровольфрамат насыщенного ряда. Уже при pH = 7,2 отношение P : W в кристаллическом продукте равно 1 : 3. Фосфоровольфрамат насыщенного ряда (P : W = 1 : 12) получается при pH $\leqslant$ 2,3.

В 1956 г. В. И. Спицын, Ф. М. Спиридонов и И. Д. Колли [73] изучили процесс взаимодействия Na_2HPO_4 и $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ методом самодиффузии с применением радиоактивных изотопов фосфора и вольфрама, P^{32} и W^{185}. Полученные результаты позволяют заключить, что ионы HPO_4^{2-} и WO_4^{2-} взаимодействуют друг с другом уже в щелочной области, при pH = 8—9, образуя комплексный ион с массой, близкой к массе единичного вольфрамат-иона. В водной среде реакция между ионами HPO_4^{2-} и WO_4^{2-}, согласно Спицыну,

происходит, по-видимому, за счет возникновения водородной связи по схеме:

$(PO_4H\cdots OWO_2O\cdots H\cdot OH)^{4-}$ или $(HPO_4\cdots HOH\cdots OWO_2O\cdots HOH)^{4-}$

В. И. Спицын вообще считает, что водородные связи играют существенную роль в строении как аквополиионов, так и гетерополиионов. Так, для фосфоровольфрамат-иона насыщенного ряда (стр. 535) состава $[PO_4(H_2WO_4)_{12}(H_2O)_3]^{3-}$ он принимает схему строения [74]:



В. И. Спицын и Ю. Ф. Березкина [75] показали, что все атомы водорода в изученных полисоединениях легко обмениваются на дейтерий, а на примере аквополисоединений было также установлено, что весь содержащийся в их составе кислород полностью обменивается на ^{18}O.

В 1957 г. В. И. Спицын писал: «Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию гетерополисоединений, многие важные вопросы, связанные с их структурой, условиями образования и химическими свойствами, остаются до настоящего времени неразрешенными. К числу таких вопросов относятся, например, следующие: основность гетерополикислот, механизм и отдельные стадии образования гетерополисоединений, роль воды в этом процессе, строение гетерополианионов в целом и структурных единиц их внутренней сферы в частности». Такое положение в значительной мере сохраняется и сейчас.

Нам кажется целесообразным упомянуть еще о работах Бэкера [76] и его сотрудников. Эти авторы также с успехом применяли изотопные методы для изучения гетерополисоединений. Так, они изучали изотопный обмен Mo^{99} между парамолибдат-анионом $[Mo_7^{99}O_{24}]^{6-}$, ионом $[CrO_6Mo_6O_{15+n}H_{2n}]^{3-}$, а также ионом $[FeO_6Mo_6O_{15+n}H_{2n}]^{3-}$. При 29,5° С обмен молибденом был полным менее, чем за 0,5 *мин*. Однако при 0° С обмен между парамолибдат-ионом и хромовым комплексом протекает наполовину за 35 *мин*, а в случае комплекса железа обмен при тех же условиях протекает на 80% менее чем за 1 *мин*. Такое различие между производными хрома и железа

авторы объясняют стабилизацией группы CrO_6 за счет кристаллического поля. Принимается, что процесс обмена осуществляется за счет диссоциации групп типа MoO_4^{2-}, как от парамолибдата, так и от гетерополианионов. Кроме того, удалось показать быстрый обмен Cr^{51} между $[CrO_6Mo_6O_{15+n}H_{2n}]^{3-}$ и $[Cr^{51}(H_2O)_6]^{3+}$ при 29,5° С, $\mu = 0{,}446$ и $[H^+]$ в интервале 0,1—0,01, полупериоды обмена соответственно равны 4,3 и 45 *мин*. Это необычно быстрый обмен для производных Cr(III).

Бэкер [77] высказал также идею о том, что основность гетерополикислот определяется количеством атомов кислорода, координированных вокруг центрального атома комплексообразователя. С этой точки зрения фосфорно- и кремнемолибденовая кислоты являются соответственно трех- и четырехосновной, так как для атомов P и Si характерным является к. ч. 4. Цери- и ториевомолибденовая кислоты являются восьмиосновными, так как координационные числа Ce^{4+} и Th^{4+} равны 6. Этот взгляд поддерживается З. Ф. Шаховой и ее сотрудниками [78].

В. И. Спицын и М. П. Рубел [79] провели специальные исследования, в которых оспаривают индивидуальность описанных ранее в литературе солей высоких степеней замещения фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот и в том числе описанного Розенгеймом и Пинскером семизамещенного фосформолибдата гуанидиния $(CN_3H_6)_7[P(Mo_2O_7]_6$. Р. Рипан, Духа и Станеску [80] точно также оспаривают индивидуальность восьмизамещенных солей кремневольфрамовой кислоты. В. Я. Кабанов и В. И. Спицын [81] на основании исследования инфракрасных спектров подкисленных растворов Na_2WO_4 пришли к выводу, что в широком диапазоне pH не образуются ионы $W_2O_7^{2-}$, которые, согласно теории Розенгейма, играют важную роль в структуре гетерополисоединений.

4. СВЕРХКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Здесь будет затронут вопрос о комплексных соединениях, формально не подчиняющихся координационной теории. На первый взгляд такого рода соединения занимают в отношении координационной теории такое же положение, как гидраты, аммиакаты и двойные соли в отношении классической теории валентности. Поэтому многие авторы, начиная со времени появления координационной теории и до настоящего времени, высказывали мнение о недостаточности координационной теории и о необходимости замены ее какими-то новыми, более широкими теоретическими построениями.

Не отрицая факта действительного существования соединений, как будто бы не подчиняющихся координационной теории, нужно подчеркнуть, с одной стороны, исключительную по глубине и размаху плодотворность этой теории, а с другой, — то, что при современном состоянии химии существование многих подобных *сверхкомплексных* соединений может быть принципиально объяснено без привлечения каких-либо дополнительных гипотез. «Непонятность» большинства сверхкомплексных соединений вытекает из чрезмерно формального отношения к координационной теории.

Такое чрезмерно формальное отношение было естественным для исследователей периода конца XIX и начала XX в., но оно уже не может считаться нормальным явлением в настоящее время. Прежде чем обосновать это утверждение, рассмотрим вкратце некоторые экспериментальные данные.

Если считать к. ч. 6 предельным и исходить из представления, что координирующим центром может быть только атом металла, то реальное существование множества кристаллогидратов, содержащих на один атом металла 7, 8, 9 и больше молекул воды, должно казаться аномальным явлением.

К подобным аномальным соединениям следует отнести кристаллогидраты типа $MeSO_4 \cdot 7H_2O$, обычно называемые купоросами. Сюда же относятся хорошо известные кристаллогидраты типа глауберовой соли или десятиводного карбоната натрия. Точно так же здесь можно указать на кристаллогидраты хлорида хрома (III), содержащие различное число избыточных молекул воды.

Но «аномальные» соединения встречаются не только среди чистых кристаллогидратов. Известны многочисленные комплексы, относящиеся к классам аммиакатов, аминатов и двойных солей, которые также содержат лишние молекулы воды. Так, могут быть приведены соединения:

$$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O; \qquad [Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3 \cdot 7H_2O;$$

$$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O; \qquad [Co(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot 5H_2O;$$

$$[Co(NH_3)_6]\begin{matrix}Cl\\SO_4\end{matrix} \cdot 3H_2O; \qquad [Co(NH_3)_6]\begin{matrix}NO_3\\[PtCl_6]\end{matrix} \cdot H_2O;$$

$$[CoEn_3]I_3 \cdot H_2O; \qquad [CoEn_3]Cl_3 \cdot 3H_2O; \qquad [CoEn_3]_2[PtCl_6]_3 \cdot 12H_2O;$$

$$[CoEn_2(NH_3)_2]Cl_3 \cdot H_2O; \qquad [CoEn_2Pn]\,Br_3 \cdot 3H_2O;$$

$$[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]_2[PtCl_6]_3 \cdot 6H_2O; \qquad [Cr(NH_3)_6]\,Cl_3 \cdot H_2O;$$

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \cdot H_2O; \qquad [PtEn(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 2H_2O.$$

Все эти соединения относятся к гексаминовому типу.

Значительное количество подобных примеров можно привести применительно к соединениям других координационных типов, т. е. к комплексам ацидопентаминового, диацидотетраминового и других типов. Менее склонными к присоединению избыточных молекул

воды являются комплексы-неэлектролиты. Приводим дополнительные примеры:

$$[Co(NH_3)_5NO_2](NO_2)_2 \cdot 2H_2O;\ [Co(NH_3)_5NO_3]SO_4 \cdot H_2O;$$
$$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4 \cdot 2H_2O;\ [CoEn_2NH_3Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O;$$
$$[Co(NH_3)_5SO_4]_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O;\ [CoEn_2(NO_2)_2]Cl \cdot 2H_2O;$$
$$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O;\ [Pt(NH_3)_5Cl]\begin{matrix}Cl\\ [PtCl_6]\end{matrix} \cdot 2H_2O \text{ и т. п.}$$
(*транс*)

Из немногочисленных известных гидратных форм комплексов-неэлектролитов укажем на:

$$[Cr(NH_3)_2(H_2O)(OH)_3] \cdot 4H_2O;\ [CrPy_2(H_2O)Cl_3] \cdot H_2O;$$
$$[CrPy_2(H_2O)(OH)_3] \cdot 6H_2O$$

Большой интерес представляют те случаи, когда избыточные молекулы воды содержатся в солях, составленных из координационно насыщенных комплексных катиона и аниона.

В предыдущих главах указывалось, что в роли избыточных молекул могут выступать не только молекулы воды, но также молекулы аммиака, аминов, кислот и солей. Приведем здесь формулы некоторых комплексов, содержащих подобного рода излишние молекулы:

$$[SnPy_2I_4] \cdot 3Py;\quad [CrPy_3Cl_3] \cdot 2C_2H_5CN;\quad [PtEnCl_4] \cdot 2Py;$$
$$[CoEn_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O;\quad [CoEn_2Cl_2]Cl \cdot CH_2(COOH)_2;$$
(*транс*) (*транс*)
$$[CoEn_2ClNO_2]NO_3 \cdot HNO_3;\quad [Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]SO_4 \cdot C_6H_5NH_2.$$
(*транс*)

Сюда же могут быть причислены соединения, содержащие избыточные молекулы NH_3, например $Cu[PtCl_6] \cdot 18NH_3$ или $Cd[Pt(SCN)_6] \cdot 18NH_3$, а также интересные аммиачно-ацетонитрильные соединения Pt(II), полученные и изученные В. В. Лебединским[82]. Соединения эти имеют состав $[Pt(CH_3CN)_2(NH_3)_4]Cl_2$. Они ошибочно рассматривались некоторыми авторами как производные Pt(II), в которых эта последняя проявляет вообще не свойственное ей к. ч. 6 (стр. 216).

Далее, должны быть упомянуты соль Вильма $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot NH_4NO_3$, ряд аналогичных этой соли соединений, полученных Н. К. Пшеницыным[83]: $(NH_4)_3IrCl_6 \cdot NH_4NO_3$, $(CH_3NH_3)_3RhCl_6 \cdot CH_3NH_3Cl$, $(CH_3NH_3)_3IrCl_6 \cdot CH_3NH_3Cl$, продукт сочетания гексацианоферроата аммония с бромидом аммония $(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 2NH_4Br$ и другие соединения.

Кроме того, к категории аномальных комплексов должны быть причислены: полученный А. М. Рубинштейном[84] продукт сочетания *транс*-дихлоротетрамминплатехлорида с хлороамидотетрамминплатехлоридом состава $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \cdot [Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$, многочисленные продукты сочетания соединений двух- и четырехвалентной платины, например

$$[Pt(NH_3)_2Br_2] \cdot [Pt(NH_3)_2Br_4];$$
(*транс*) (*транс*)
$$[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2 \cdot [Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O;$$
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot [Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2];\quad [PtNH_3PyCl_2] \cdot [PtNH_3PyCl_4];$$
$$[Pt(C_2H_5NH_2)NH_3Br_2] \cdot [Pt(C_2H_5NH_2)NH_3Br_4] \text{ и др.}$$

а также обнаруженные Бринтцингером и Освальдом[85] в растворах многослойные комплексы, содержащие ионы типа:

$$\{[CrPn_3](SO_4)_4\}^{5-};\quad \{[Co_2Pn_6](HAsO_4)_4\}^{2-} \text{ и т. п.}$$

Бринтцингер и Освальд,[85] определяя молекулярный вес комплексных ионов путем измерения коэффициента диализа, нашли также, что ион $[CoEn_3]^{3+}$ в растворе соединен с 12 молекулами воды, ионы Al^{3+} и Fe^{3+} с 18 молекулами воды, ион Be^{2+} с 12 молекулами воды, ион SO_4^{2-} с 2 молекулами воды, ион PO_4^{3-} с 24 молекулами воды и т. п.

Мы здесь ограничимся приведенными примерами сверхкомплексных соединений. Попытаемся подойти к объяснению существования подобных соединений. Уже было указано, что при формальном подходе к координационной теории такие соединения представляются аномальными. Под формальным подходом здесь подразумевается подход, не учитывающий электрических свойств комплексных ионов в целом, химических свойств координированных компонентов комплекса и их характерных изменений в процессе комплексообразования.

Если принять во внимание только что приведенные обстоятельства, то самый факт существования ряда сверхкомплексных соединений становится принципиально понятным. Более того, становится очевидным, что подобные отклонения от координационной теории обязательно должны существовать.

Начнем с того, что комплексные ионы в целом обладают действующим во вне электрическим полем, за счет которого может происходить присоединение избыточных молекул воды и других дипольных молекул. Эффект этого кулоновского поля может быть вполне ощутимым в случае, если речь идет о высокозаряженных комплексных ионах относительно малого радиуса.

Так, для иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($r = 1{,}9$ Å) сила кулоновского поля, измеряемая выражением ne/r^2, составляет 0,83, приближаясь к соответствующим величинам для ионов Na^+ и Ba^{2+} ($ne/r^2 \approx 1{,}0$) и превышая эти же величины для анионов хлора (0,3), брома (0,3) и иода (0,2).

У низкозаряженных комплексных ионов сила поля значительно меньше. У комплексов-неэлектролитов этот фактор проявления дополнительного сродства вообще отпадает.

Если учесть, что комплексные соли представляют собой комбинации ионов, в отдельности безусловно способных к гидратации, то случаи присутствия в составе комплекса одной или нескольких избыточных непрочно связанных молекул воды уже могут стать доступными пониманию, причем становится очевидным, что подобные явления никак нельзя рассматривать как стоящие в противоречии с координационной теорией. Однако здесь рассматривался только один фактор, объясняющий присоединение лишних молекул. Между тем существует и ряд других факторов. Так, Эфраим [86] указал, что если кристаллическая решетка соли построена из катионов и анионов, заметно различающихся по величине, то в решетке возникают пустоты, которые могут заполняться молекулами воды, удерживающимися хотя бы только вандерваальсовскими силами. Этот род связи воды, по-видимому, объясняет свойства цеолитов, способных терять и присоединять воду без нарушения кристаллической структуры.

Далее, гидратироваться могут не только катионы и анионы, входящие в состав комплекса, но также и отдельные координированные заместители, играющие в этих случаях роль вторичных центров присоединения.

Вернер считал возможным допускать в ряде случаев координацию гидратированных кислотных остатков или двойных молекул воды. На основе современных воззрений такое представление вполне вероятно как с точки зрения поляризационных представлений, так и (в особенности) с точки зрения водородной связи.

То обстоятельство, что координированные кислотные остатки сохраняют в известной мере свою химическую индивидуальность и способность к взаимодействию с частицами окружающей среды, с очевидностью вытекает из описанных выше реакций взаимодействия роданно- и хлоропроизводных трехвалентного кобальта, а также роданопроизводных Pt(II) с солями серебра. Напомним реакцию, идущую при действии $AgNO_3$ на $[Co(NH_3)_5SCN](NO_3)_2$. При этом получается соль, которую можно формально рассматривать как продукт присоединения к координационно насыщенному комплексу $[Co(NH_3)_5SCN](NO_3)_2$ лишней молекулы $AgNO_3$, т. е. как $[Co(NH_3)_5SCN](NO_3)_2 \cdot AgNO_3$. Однако изучение свойств этого соединения показало, что серебро входит в состав комплексного иона. Строение этой соли выражается формулой $[Co(NH_3)_5SCNAg](NO_3)_3$.

В данном случае координированный ион SCN^- за счет присоединения иона Ag^+ перешел в молекулу AgSCN, которая осталась в координативной связи с кобальтом. Аналогично реакция действия $AgNO_3$ на $[(NH_3)_2Pt(SCN)_2]$ протекает согласно уравнению:

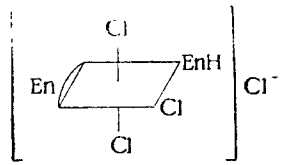
$$\begin{bmatrix} H_3N & SCN \\ & Pt \\ H_3N & SCN \end{bmatrix} + AgNO_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} H_3N & SCN \\ & Pt \\ H_3N & SCNAg \end{bmatrix} NO_3$$

Проявление координированными кислотными остатками функции вторичных центров присоединения имеет место также и в тех случаях, когда соответствующие остатки, являясь анионами слабых кислот, способны присоединять ионы водорода.

В качестве примера можно привести реакцию:

$$\begin{bmatrix} Cl & GlH \\ & Pt \\ Cl & GlH \end{bmatrix} + 2HCl \rightleftarrows [Pt(GlH)_4]Cl_2$$

Своеобразным случаем является образование продукта присоединения *транс*-$[CoEn_2Cl_2]Cl$ с молекулой HCl. Это соединение, по-видимому, возникает за счет размыкания одного из этилендиаминовых циклов. Этилендиамин En превращается в EnH, занимающий только одно координационное место. Получающейся кислой соли может быть придано координационное строение:



Наличие вторичных центров присоединения, по-видимому, может быть использовано и для объяснения образования соединений типа соли Вильма.

Так, соли Вильма можно приписать структуру:

$$(NH_4)_3\begin{bmatrix} Rh & Cl_5 \\ & ClNH_4 \end{bmatrix} NO_3$$

Однако следует заметить, что подобное представление далеко не столь прочно обосновано, как приведенные выше координационные формулы платиновых комплексов, содержащих координированную молекулу роданида серебра.

Изложенные выше электростатические представления в сочетании с представлением о водородной связи могут также помочь подойти к принципиальному пониманию комплексов Бринтцингера (если они действительно существуют).

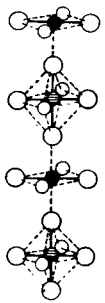
Из других принципов, на которых может основываться возникновение сверхкомплексных соединений, мы укажем, с одной стороны, на кислотно-основное, а с другой, — на окислительно-восстановительное взаимодействие сочетающихся компонентов. Под кислотно-основным взаимодействием здесь подразумевается реагирование друг с другом двух насыщенных в координационном отношении комплексов, из которых один характеризуется преобладанием кислотных, а другой — основных свойств.

Такие два противоположных по свойствам комплекса могут при наличии благоприятных пространственных соотношений объединиться в сверхкомплексное соединение. Весьма возможно, что на этом принципе построено соединение А. М. Рубинштейна, представляющее собой сочетание слабой кислоты $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ с основанием $[Pt(NH_3)_4NH_2Cl]Cl_2$.

Можно надеяться, что при систематическом изучении число известных соединений такого типа заметно увеличится.

Кислотно-основное взаимодействие подобного типа может рассматриваться как частный случай водородной связи.

Окислительно-восстановительное взаимодействие же, по-видимому, является характерным для тех случаев, когда происходит образование сверхкомплексных соединений за счет сочетания соединений одного и того же металла в разных степенях



● - Pt(II) ⊜ - Pt(IV)
○ - Br ○ - NH_3

Рис. 65. Строение $[Pt(NH_3)_2Br_2] \cdot [Pt(NH_3)_2Br_4]$.

окисления. Соединения такого типа были довольно подробно изучены А. А. Гринбергом и Ф. М. Филиновым [87] на примере производных платины.

При формальном подходе трудно себе представить, каким образом может произойти образование молекулярного соединения из координационно насыщенных компонентов типа $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ и $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ или $[Pt(C_2H_5NH_2)_4Cl_2]Cl_2$ и $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2$. Однако если принять во внимание, что в растворе, содержащем подобные пары соединений, происходит непрерывный обмен ролями за счет миграции брома (или хлора) от четырехвалентного компонента к двухвалентному, то станет очевидным, что при условиях, обеспечивающих достаточно тесное соприкосновение реагирующих компонентов, окислительно-восстановительный электронный обмен может обусловить возникновение соответствующего сверхкомплексного соединения.

За последние годы было синтезировано несколько новых молекулярных соединений указанного типа. Наряду с этим рентгеноструктурный анализ молекулярного соединения

$$[Pt(NH_3)_2Br_2]_{\textit{транс}} \cdot [Pt(NH_3)_2Br_4]_{\textit{транс}}$$

произведенный Броссе [88] полностью подтвердил вывод А. А. Гринберга и Ф. М. Филинова о том, что это соединение является молекулярным, а не производным Pt(III) (рис. 65).

Норман Дэвидсон [89] показал, что подобные соединения могут получаться и за счет сочетания производных разных металлов. Так, ему удалось синтезировать соединение состава $[Pt(NH_3)_2Cl_4] \cdot [Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

Окислительно-восстановительное взаимодействие как причина возникновения химической связи является весьма широко распространенным явлением, характерным отнюдь не только для области комплексных соединений. За счет подобного взаимодействия, по-видимому, образуются соединения типа $Fe_3Br_8(2FeBr_3 \cdot FeBr_2)$, а также многочисленные органические хингидроны.

Приведенные данные и соображения не носят характера вполне сформировавшихся теоретических представлений. Это ясно вытекает хотя бы из того, что, объясняя факт образования того или иного соединения, мы еще не в состоянии предсказать его состав, зная природу сочетающихся компонентов.

Изучение сверхкомплексных соединений находится еще в начальной стадии. Все же из приведенных данных видно, что все упоминавшиеся отклонения отнюдь не колеблют координационной теории.

Глава XII

ОБЗОР СПОСОБНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ В СВЯЗИ С ИХ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В предыдущих главах изложены наиболее важные факты, явления и закономерности химии комплексных соединений. Поскольку соответствующие сведения были получены главным образом при изучении комплексных соединений кобальта, хрома и металлов платиновой группы, производные этих элементов были главным объектом рассмотрения.

Однако, как уже было указано (стр. 194), комплексообразование не является особенностью только некоторых элементов, но в большей или меньшей степени характерно для всех элементов.

В этой главе рассмотрим способность к комплексообразованию по группам периодической системы и попытаемся установить некоторую связь между положением элементов в системе и их способностью к комплексообразованию. Само собой разумеется, что такая связь может быть установлена только в самой общей и качественной форме, так как «способность к комплексообразованию» не является универсальной и одни элементы более склонны давать комплексы с одними лигандами, другие — с иными.

Кроме того, способность к комплексообразованию является функцией состояния окисления элемента. Так, Cr(III) и Cr(VI) весьма сильно отличаются по характеру и прочности связи лигандов, с которыми они образуют комплексы.

Чтобы иметь возможность хотя бы приблизиться к выявлению упомянутой связи, следует уточнить понятие «способность к комплексообразованию». Выше (стр. 426) уже было указано, что в условиях раствора тенденция (или способность) к комплексообразованию может быть количественно охарактеризована величиной изменения свободной энергии (изобарного потенциала) в процессе образования сольватированного комплексного иона из сольватированного центрального иона и сольватированных лигандов.

Поскольку это изменение непосредственно связано с величиной констант нестойкости (или стойкости) комплексов, для количественной характеристики способности к комплексообразованию каждого иона нужно располагать значениями констант нестойкости для

комплексов, образуемых им с самыми разнообразными лигандами.

В настоящее время значений констант нестойкости (или стойкости) комплексов имеется уже довольно много и это дало возможность ряду авторов в цифровом выражении сравнивать способность к комплексообразованию некоторых групп ионов. В частности, это было сделано Меллором и Мэйли [1], Кальвином и Мельхиором [2] и особенно Эрвингом и Вильямсом [3] для двухвалентных ионов первой вставной декады, а также как будет показано позднее, для ионов лантанидов и актинидов. Для иллюстрации приводим табл. 53, в которой сопоставлены значения логарифмов общих констант стойкости для комплексов ряда членов первой вставной декады с аммиаком, этилендиамином, ионами $C_2O_4^{2-}$, салициловым альдегидом и ионами OH^-.

Для иона гидроксила даны логарифмы первой константы стойкости. Величины констант стойкости, приведенные в табл. 53, не вполне совпадают со значениями, приведенными на стр. 442 и сл. однако эти расхождения, отражающие разброс величин, определяемых различными авторами, не отражаются на выводах, которые вытекают из табл. 53. Действительно, можно видеть, что способность к комплексообразованию как с азот-, так и с кислородсодержащими лигандами в общем нарастает от Mn^{2+} до Cu^{2+} и затем вновь падает у Zn^{2+}

Таблица 53

Логарифмы констант устойчивости в водном растворе

Лиганд		Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
NH_3	($p\beta_4$)			5,55	7,95	12,67	9,46
En	($p\beta_3$)	5,67	9,52	13,82	18,06	18,6	12,09
$C_2O_4^{2-}$	($p\beta_2$)	3,82	4,7	4,7		8,5	7,04
Салицил-альдегид	($p\beta_2$)	6,79	7,62	8,30	9,19	13,31	8,10
OH^-	(pk_1)	2,83		3,6	3,8	7,8	4,5

Этот ряд по устойчивости в литературе часто называют рядом Эрвинга — Вильямса.

Подобное обобщение несомненно является ценным, несмотря на наличие некоторых исключений.

Все же оно пока ограничено изученным рядом лигандов. Кроме того, нужно иметь в виду, что константы стойкости, определенные в растворах, собственно характеризуют разность в способности данного центрального иона к комплексообразованию с изучаемым лигандом и растворителем. Тем самым они, вообще говоря, должны меняться при переходе от одного растворителя к другому. Пожалуй, правильнее было бы характеризовать способность к комплексообразованию изменением изобарного потенциала или хотя бы теплотой образования при взаимодействии газообразного центрального иона с газообразным лигандом. Подобный подход, примененный А. А. Гринбергом и К. Б. Яцимирским[4] для случая ионов главной подгруппы 2-й группы периодической системы, пока, к сожалению, не может быть широко использован из-за недостатка данных.

В связи со сказанным мы пока используем статистический подход и будем условно характеризовать способность того или иного элемента к комплексообразованию с точки зрения разнообразия типов лигандов с которыми он может давать комплексы. Наиболее способными к комплексообразованию будем считать элементы, которые, будучи в роли центрального атома, могут давать все основные типы комплексов, а именно, устойчивые в водном растворе соединения с кислород-, азот- и серусодержащими лигандами, внутрикомплексные соединения и комплексы типа двойных солей. Элементы, которые могут давать только некоторые из перечисленных типов комплексов, будем называть менее типичными комплексообразователями и притом в тем меньшей степени, чем более ограничено число образуемых типов. Рассмотрение всей совокупности имеющегося материала позволяет констатировать, что существуют лиганды, способные сочетаться с очень большим числом элементов и лиганды, которые могут давать устойчивые комплексы только с ограниченным числом элементов, обладающих некоторыми общими признаками. К числу первых лигандов относятся прежде всего молекулы воды и группы OH^- и O^{2-}, являющиеся продуктами их ступенчатой диссоциации. Далее, сюда относятся разнообразные органические соединения, содержащие гидроксильные или энольные группы, иногда в сочетании с карбоксильными группами, и притом способные к замыканию циклов. Сюда же близко примыкают ионы щавелевой кислоты. Кроме указанных важнейших кислородсодержащих лигандов, к числу приближающихся к «универсальности» лигандов относятся также ионы фтора. Что касается ионов более тяжелых галогенов (особенно брома и иода), а также азот- и особенно серусодержащих лигандов, то они дают устойчивые в растворе комплексы только с элементами, которые обладают высокими значениями поляризуемости и поляризующей способности.

Не делая пока никаких дальнейших обобщений, переходим к обзору отдельных групп периодической системы с тем, чтобы на основе такого рассмотрения в конце этой главы дать некоторые общие выводы. Независимо от этих выводов, сопоставление типов комплексов, образуемых элементами отдельных групп, несомненно представляет и самостоятельный интерес.

Нулевая группа

За последнее время это название стало в значительной мере неоправданным.

Действительно уже давно было известно, что «инертные» газы способны образовывать кристаллогидраты типа $X \cdot 6H_2O$, подобные гидратам некоторых газов и, в частности, газообразного SO_2. Устойчивость этих гидратов растет с увеличением атомного веса инертного газа. Кристаллогидраты аргона, криптона и ксенона были описаны уже давно. Гексагидрат радона был получен Б. А. Никитиным[5], который показал также, что используя неодинаковую прочность этих соединений можно разработать химический метод разделения «инертных» газов. Эти гидраты возникают за счет сил межмолекулярного взаимодействия («силы Ван-дер-Ваальса»). Как известно, эти силы слагаются из 1) ориентационных (силы притяжения постоянных диполей), 2) индукционных (силы притяжения индуцированных диполей) и 3) дисперсионных (силы притяжения временных диполей, возникающих за счет временного смещения электронных оболочек относительно ядра).

Доля участия дисперсионной компоненты взаимодействия растет с поляризуемостью взаимодействующих частиц, и этим можно объяснить рост устойчивости кристаллогидратов инертных газов в направлении He ⟶ Rn. Б. А. Никитиным[5] описаны также соединения инертных газов с фенолом.

По мнению некоторых авторов, в частности, Штакельберга[7], в кристаллических решетках гидратов газов молекулы воды располагаются так, что между ними имеются закономерно расположенные пустоты, в которых могут размещаться молекулы других веществ, например Ar, Kr, Xe или Rn. С этой точки зрения гидраты газов представляют собой частный случай соединений включения (клатратных соединений).

Новостью в химии инертных газов является то, что для них удалось синтезировать обычновалентные соединения состава $XePtF_6$, XeF_4, XeF_6 и некоторые другие.

Принципиальная возможность возникновения подобных соединений до известной степени понятна с учетом того, что значения первых ионизационных потенциалов ксенона и радона меньше, чем у некоторых обычных «не инертных» элементов. Однако свойства XeF_4 и XeF_6 говорят за то, что связи между атомами ксенона и фтора являются в основном ковалентными. Большая реакционная способность ксенона и радона по сравнению, например с неоном находит некоторое объяснение в том, что для тяжелых инертных

газов принципиально реализуемы возбужденные состояния за счет использования вакантных ячеек в пределах того же электронного уровня. Химия ксенона, радона и криптона развивается с каждым днем. Для ксенона уже получены соли состава $Na_4XeO_6 \cdot 2H_2O$ и $Ba_2XeO_6 \cdot 1{,}5H_2O$, которые трактуются как производные восьмивалентного ксенона, обладающие сильно выраженными окислительными свойствами [8].

I группа

Литий и щелочные металлы. Здесь прежде всего бросается в глаза резкое различие в способности к комплексообразованию у подгруппы щелочных металлов и у подгруппы меди. Это резкое различие обусловлено разницей в строении атомов соответствующих элементов. Для щелочных металлов характерно состояние в виде ионов и образование ионных связей.

Ионы щелочных металлов отличаются от атомов инертных газов лишь наличием однократного положительного заряда. Наличие заряда предопределяет возможность ионного или ионно-дипольного взаимодействия с координированными частицами. Сила поля подобных ионов с большой степенью приближения может быть охарактеризована выражением $\frac{e}{r^2}$ (где e — заряд, а r — радиус иона). В соответствии с ростом r сила поля катиона падает в ряду $Li^+ \longrightarrow Cs^+$

Таблица 54

Теплоты гидратации некоторых катионов

Катион	Теплота гидратации по Яцимирскому (в *ккал*)	Теплота гидратации по Мищенко (в *ккал*)
Li^+	125	121
Na^+	100	98
K^+	80	80
NH_4^+	76	79
Rb^+	73	74
Cs^+	67	63

Приводим значения теплот гидратации катионов щелочных металлов (и аммония), рассчитанные К. Б. Яцимирским [9] и К. П. Мищенко [10] (табл. 54).

Приведенные данные позволяют понять давно известный, полученный опытным путем факт, что способность солей щелочных металлов к образованию кристаллогидратов, при прочих равных условиях, является максимальной в случае лития и закономерно падает по мере перехода от лития к цезию. Тот факт, что суммы энергий гидратации ионов щелочногалоидных солей близки по величине к энергии решетки соответствующих солей, обусловливает легко идущее размывание кристаллической решетки соли под действием диполей воды, причем образуются гидратированные ионы.

Точно так же молекулы воды разрушают непрочные аммиакаты солей щелочных металлов, получающиеся при непосредственном действии аммиака на безводные соли.

Лишь для Li^+, обладающего наиболее сильным ионным полем и наибольшим поляризующим действием среди ионов щелочных металлов, установлено образование аммиакатов в водных растворах, концентрированных в отношении аммиака.

В специальных условиях удалось получить некоторые комплексные соединения щелочных металлов с такими кислородсодержащими лигандами, как салициловый альдегид и дибензоилметан. Согласно данным Брэди [11], литий, натрий и калий образуют с салициловым альдегидом комплексы, в которых на один ион щелочного металла приходятся две молекулы салицилового альдегида, а рубидий и цезий — комплексы с тремя молекулами салицилового альдегида. В 1954 г. Фернелиус и Ван-Уйтерт [12] опубликовали заметку об относительной устойчивости комплексов щелочных металлов с дибензоилметаном. Значения логарифмов констант стойкости, найденных путем потенциометрического титрования $LiNO_3$, NaCl, KCl, $RbNO_3$ и CsCl гидратом окиси тетраметиламмония в растворителе, состоявшем из 75% диоксана и 25% воды и содержавшем дибензоилметан, соответственно равны:

Li^+	5,95	Rb^+	3,52
Na^+	4,18	Cs^+	3,42
K^+	3,67		

По-видимому, речь идет об общих константах стойкости, однако нет указаний на состав образующихся комплексов. Для иона Li^+. а также Na^+ установлено существование комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой, а именно $C_{10}H_{12}N_2O_8Li^{3-}$ и $C_{10}H_{12}N_2O_8Na^{3-}$. Показатели констант стойкости соответственно равны 2,79 и 1,66. Для продуктов присоединения иона Na^+ к анионам пирофосфорной, тетраметафосфорной, триметафосфорной и триполифосфорной кислот показатели констант стойкости равны 2,35, 2,0, 1,17 и 2,5.

Все же можно сказать, что ионы щелочных металлов относительно мало склонны к комплексообразованию. Для них в общем не характерны ни устойчивые в водных растворах соединения с азотсодержащими лигандами, ни комплексы типа двойных солей, ни соединения с серусодержащими лигандами. Наиболее выражены соединения с кислородсодержащими лигандами и прежде всего с водой. Однако даже в отношении этих последних нужно заметить, что они не полностью вмещаются в рамки данного нами выше определения комплексных соединений, так как акво-ионы, констатируемые в твердом состоянии, по-видимому, могут менять состав при растворении.

В водных растворах состав ионных гидратов меняется в зависимости от концентрации, температуры, природы аниона и т. п. Таким образом, пока нет возможности с уверенностью говорить

о координационном числе этих ионов, т. е. о количестве молекул воды, непосредственно связанных с центральным ионом в пределах первой сферы.

Медь, серебро, золото. У меди, серебра и золота способность к комплексообразованию выражена очень сильно. Для этих элементов известны соединения с кислородсодержащими лигандами, аммиакаты и аминаты, производные с серусодержащими лигандами комплексы типа двойных солей и внутрикомплексные соединения.

По разнообразию образуемых типов комплексов эти элементы тесно примыкают к металлам платиновой группы. Столь резко выраженная склонность к комплексообразованию обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика, и уже в силу этого имеется тенденция к образованию в значительной мере ковалентных связей с соответствующими лигандами.

Для меди известны комплексы, отвечающие Cu(I) и Cu(II), для серебра — Ag(I) и Ag(II), для золота — Au(I) и Au(III). Для одновалентных ионов наиболее характерными являются к. ч. 2 и 3, а для Cu(II), Ag(II) и Au(III) к. ч. 4.

Распределение электронов в ионах Cu^+, Ag^+ и Au^+ (заполненные *d*-ячейки) делает понятным тот факт, что для этих ионов нехарактерны стереохимические конфигурации, обусловленные участием в гибридизаций *d*-ячеек.

По данным рентгенографического анализа, производящиеся от Cu^+ и Ag^+ комплексы с к. ч. 2 имеют линейную структуру. Пространственная структура соответствующих комплексов с к. ч. 3 (например $[Cu\{SC(NH_2)_2\}_3]^+$) пока не выяснена. Что касается немногих известных комплексов с к. ч. 4 (например $[Cu(CH_3CSNH_2)_4]^+$), то они, насколько можно судить по имеющимся данным, характеризуются тетраэдрической структурой (sp^3-связи).

Относительно стереохимии производных Cu^{2+} см. стр. 249 и 329. По-видимому, в этом случае можно считать нормальной конфигурацию искаженного октаэдра с четырьмя лигандами, расположенными в одной плоскости с ионом Cu^{2+}. Относительно стереохимии Ag^{2+} имеется мало данных, хотя и в этом случае отмечено наличие четырех лигандов, расположенных в одной плоскости с ионом Ag^{2+} (dsp^2-связи по Паулингу). В отдельных случаях (например для соли $[K_2CuCl_4]$) есть указания на структуру деформированного тетраэдра.

Если, таким образом, элементы подгруппы меди в целом характеризуются сильно выраженной способностью к комплексообразованию и, как будет видно из дальнейшего, далеко превосходят в этом отношении элементы главных подгрупп, то сравнение их в указанном смысле друг с другом и с ближайшими соседями по периодической системе выявляет довольно сложные отношения. Причина этой сложности как раз и заключается в том, что «способность к комплексообразованию» не является общей характеристикой элемента, а меняется от лиганда к лиганду и сильно зависит от состояния окисления центрального атома. Там, где элементы характеризуются постоянной валентностью, сравнение производить легко. Если же элементы проявляют переменную валентность, то, строго говоря, их можно сравнивать между собой лишь в одинаковом валентном состоянии. Если условно выбрать для сравнения признак устойчивости в водном растворе, численно выражаемый величиной константы нестойкости, то можно видеть, что в зависимости от природы лиганда, относительная устойчивость комплексов Cu^+ и Ag^+ может быть различной.

Так ряд по устойчивости в водном растворе для производных Cu(I) имеет следующий вид:

Ион	$[Cu(CN)_2]^-$	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$[CuI_2]^-$	$[CuBr_2]^-$	$[CuCl_2]^-$
$K_{нест}$	10^{-16}	$1{,}4\cdot10^{-11}$	$1{,}4\cdot10^{-9}$	$1{,}2\cdot10^{-6}$	$2{,}9\cdot10^{-6}$

Соответствующий ряд для производных Ag(I):

Ион	$[Ag(CN)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[AgCl_2]^-$
$K_{нест}$	10^{-21}	10^{-8}	$2{,}3\cdot10^{-6}$

Если учесть, что константа нестойкости для иона $[Au(CN)_2]^-$ равна $5\cdot10^{-39}$, то комплексные цианиды располагаются в следующий ряд по возрастающей устойчивости: $Cu^+ < Ag^+ < Au^+$. Если же сравнить по имеющимся данным соответствующие комплексные хлориды, то хотя устойчивость $Cu^+ < Ag^+$, но различие почти не выходит за пределы ошибки опыта. При сравнении же аммиакатов устойчивость $Cu^+ > Ag^+$. Таким образом, можно полагать, что ряд $Cu^+ < Ag^+ < Au^+$ характерен для случая достаточно резко выраженной ковалентной связи с лигандами. Устойчивость производных Cu^{2+} нельзя непосредственно сравнивать с устойчивостью производных Ag^+, а для сравнения производных Cu^{2+} с Ag^{2+} и Au^{2+} не хватает соответствующих данных. Как известно, CuI_2, $Cu(SCN)_2$ и $Cu(CN)_2$ очень неустойчивы в термическом отношении и легко восстанавливаются до производных Cu(I). Это же обстоятельство обусловливает и неустойчивость соответствующих ацидокомплексов. Легкая восстанавливаемость CuI_2, $Cu(SCN)_2$ и $Cu(CN)_2$ по сравнению с соответствующими производными ртути, палладия и платины, возможно, связана с более ионным характером связи у производных Cu(II).

Сравнение констант нестойкости аналогичных производных Cu(II) и Zn(II) (стр. 442 и сл.) показывает, что при прочих равных условиях производные меди устойчивее соединений цинка. Точно так же имеющиеся данные указывают на большую устойчивость производных Cu(II) с к. ч. 4 по сравнению с аналогичными производными Ni(II).

Третья молекула, этилендиамина, однако, удерживается при Cu(II) менее прочно чем при Ni(II), хотя общая константа нестойкости производного меди несколько меньше, за счет большей прочности связи первой и второй молекул этилендиамина.

II группа

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы. По сравнению с щелочными металлами мы наблюдаем здесь заметное повышение способности к комплексообразованию, проявляющееся как в увеличении разнообразия возможных лигандов, так и в возрастании прочности образующихся комплексов. В особенности это относится к бериллию и магнию. Это зависит как от увеличения силы ионного поля, приближенно определяемого в данном случае выражением $2e/r^2$ (стр. 284), так и от того, что у упомянутых элементов ковалентное состояние может уже играть некоторую роль (энергия ионизации металла намного превышает сродство анионов к электрону).

Действительно, для бериллия известны отчетливо выраженные кристаллогидраты, кристаллозфираты, комплексы типа двойных солей, внутренние комплексные соли и комплексы с азотсодержащими лигандами. Достаточно упомянуть о двойных фторидах типа K_2BeF_4, о двойных карбонатах $Me_2[Be(CO_3)_2]$, двойных сульфатах типа шенита $Me_2[Be(SO_4)_2]\cdot 6H_2O$, об ацетилацетонате бериллия, а также об очень интересном основном ацетате бериллия состава $[Be_4O(CH_3COO)_6]$. За исключением двойных фторидов все приведенные здесь производные относятся к категории соединений с кислородсодержащими лигандами. Однако известны также аммиакаты и аминаты галогенидов бериллия (например $BeI_2\cdot 3NH_3$), получающиеся при взаимодействии компонентов в отсутствие воды.

Весьма интересно, что аммиакаты бериллия неустойчивы в водном растворе. Судя по тому, что аммиакаты магния (см. ниже) и лития существуют в водных растворах в присутствии избытка аммиака и, принимая во внимание, что напряженность поля иона Be^{2+} значительно больше, чем у Mg^{2+} и Li^+, можно было бы думать, что аммиакаты бериллия должны быть относительно устойчивы в водном растворе.

Причиной такого «аномального» поведения ионов бериллия, аналогичного соответствующему поведению иона Al^{3+} или Fe^{3+}, является, по-видимому, резко выраженная тенденция к образованию прочных гидроксо- и оксо-ионов. Акво-ион бериллия $[Be(OH_2)_n]^{2+}$ имеет свойства определенно выраженной кислоты, диссоциирующей согласно схеме

$$[Be(OH_2)_n]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH_2)_{n-1}OH]^+ + H^+$$

и способной также к дальнейшей диссоциации:

$$[Be(OH_2)_{n-1}OH]^+ \rightleftarrows [Be(OH_2)_{n-2}(OH)_2]^0 + H^+$$

В щелочной (аммиачной) среде имеются все основания для смещения равновесия в сторону дальнейшего взаимодействия и образования комплексных анионов, в которых ион бериллия сочетается с гидроксо-группами. Имеются также указания на образование в растворе более сложных ионов типа Be_2O^{2+}.

Образование прочных гидроксо- и оксо-комплексов и препятствует образованию аммиакатов. В случае иона Fe^{3+} этот же эффект достигается за счет очень малой растворимости $Fe(OH)_3$, в случае же иона Al^{3+}, возможно, комбинируются обе причины.

Склонность бериллия к образованию сложных полигидроксильных форм может быть связана с наличием у его производных сладкого вкуса (аналогия с сахарами). Координационное число бериллия, как правило, равно четырем (ср. стр. 244).

Для магния также известны многочисленные производные, относящиеся к категории кристаллогидратов, кристаллоалкоголятов, эфиратов и им подобных продуктов присоединения в большом числе синтезированных Б. Н. Меншуткиным[13]. Известны также многочисленные комплексы типа двойных солей, например, соединения типа карналлита $KMgCl_3\cdot 6H_2O$, шенита $K_2[Mg(SO_4)_2]\cdot 6H_2O$ и др. К числу карбонатных комплексов магния, вероятно, следует отнести доломит $Ca[Mg(CO_3)_2]$.

То, что магний способен давать комплексы с азотсодержащими компонентами, следует уже из состава хлорофилла. Кроме того, было синтезировано большое количество соединений солей магния с пиридином, аммиаком и этилендиамином, полученных в спиртовом растворе. Во всех этих производных магний имеет к. ч. 6. Гексаммины магния получаются также при кристаллизации солей магния, растворенных в жидком аммиаке. Я. Бьеррум[14] показал, что гексаммины магния образуются также в водных растворах нитрата аммония в присутствии избытка аммиака.

Учитывая стабилизирующее влияние циклических группировок (правило циклов Л. А. Чугаева), можно рассчитывать на получение в водных растворах также комплексов магния с этилендиамином и особенно с *о*-фенантролином.

В соответствии с уменьшением напряженности ионного поля и понижением величин потенциалов ионизации способность к комплексообразованию у ионов щелочноземельных металлов должна быть меньше, чем у магния, и должна падать в ряду Ca ⟶ Ra.

Значительная часть экспериментальных данных находится в согласии с этим выводом. Так, тенденция к образованию кристаллогидратов явно уменьшается в указанном ряду. Комплексы типа двойных солей, в которых ион щелочноземельного металла играл бы роль центрального иона, гораздо менее характерны, чем производные бериллия и магния.

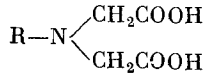
Все же применяемая в аналитической химии соль $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$, насколько можно судить по имеющимся скудным данным, более устойчива, чем соответствующая соль стронция. Однако в ряде случаев комплексы кальция превосходят по устой-

чивости не только производные стронция и бария, но и производные магния. Так, если для производных щавелевой кислоты, α-аланина, аспарагиновой кислоты, глицина, глютаминовой кислоты и некоторых других лигандов мы имеем «нормальный» ряд по устойчивости ($Mg > Ca > Sr > Ba$), то для комплексонов обычным является максимум устойчивости у комплексов кальция. Возможно, это связано с тем, что соответствующие лиганды по отношению к ионам большего объема проявляют более высокие значения координационной емкости.

Аммиакаты хлоридов, бромидов и иодидов щелочноземельных металлов легко могут быть синтезированы из газообразного аммиака и кристаллических солей. При этом могут быть получены октаммины типа $[Me(NH_3)_8]X_2$. В водных растворах солей кальция в присутствии большого избытка аммиака было констатировано наличие аммиакатов, менее прочных, чем у магния, причем число молекул аммиака, присоединенных к иону Ca^{2+}, не превышает шести.

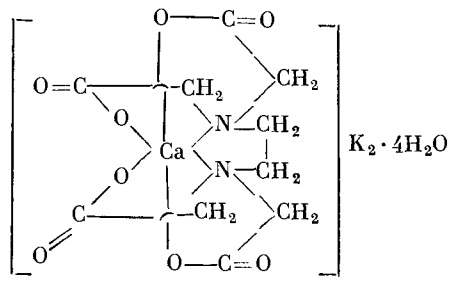
При попытке обнаружить в таких же условиях образование в растворе аммиакатов бария был получен отрицательный результат. Однако (стр. 50) удалось синтезировать в водном растворе комплексы кальция, стронция и даже бария с *о*-фенантролином за счет стабилизирующего действия циклической группировки.

Весьма вероятно, что такое соединение в дальнейшем удастся констатировать и для радия. Стабилизирующее действие циклов, по всей вероятности, объясняет также существование очень интересных, синтезированных Пфейффером[15], Шварценбахом[16], а также К. В. Астаховым[17] внутрикомплексных солей, отвечающих иминодиуксусной



нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и ряду подобных кислот. Такие соли, представляющие большой интерес с разных точек зрения, описаны для магния, щелочноземельных металлов и ряда других элементов.

Предположительное строение комплексного соединения этилендиаминтетрауксусной кислоты с кальцием может быть передано следующей формулой:



$K_2 \cdot 4H_2O$

Имеются указания на получение комплексов и другого состава. Производные фталоцианина описаны на стр. 530.

Для кальция, стронция и бария характерно также образование аммиакатов свободных металлов типа $Me(NH_3)_6$. Эти производные обладают в твердом состоянии металлической проводимостью. Б. В. Некрасов[18] трактует их как «соли», содержащие катионы $[Me(NH_3)_6]^{2+}$ и в качестве анионов свободные электроны. Для детального уяснения их структуры, несомненно, требуются дальнейшие исследования.

Относительно малая роль ковалентной связи у производных рассматриваемых металлов делает понятным отсутствие у них устойчивых в водном растворе комплексов с серусодержащими компонентами.

Цинк, кадмий, ртуть. Так же, как и в первой группе, металлы подгруппы цинка по способности к комплексообразованию резко превосходят элементы главной подгруппы. Это находит себе естественное объяснение в различном строении атомов элементов, принадлежащих к разным подгруппам. Цинк, кадмий и ртуть образуют 18-электронные ионы, обладающие гораздо более выраженными поляризационными свойствами, чем благородногазовые ионы щелочноземельных металлов. Кроме того, энергия образования газообразных ионов Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} относительно очень велика. Нарастание этой последней величины по ряду $Zn < Cd < Hg$ делает понятным то, что в пределах данной подгруппы ртуть является элементом, наиболее склонным к образованию ковалентных связей.

Для цинка характерными являются аквосоли, гидроксопроизводные и относительно устойчивые в растворе комплексы с азотсодержащими лигандами (аммиакаты и аминаты). Комплексы с серусодержащими лигандами для цинка менее характерны. Из комплексов типа двойных солей для цинка относительно устойчивы цианиды типа $K_2[Zn(CN)_4]$. Внутрикомплексные соли типа $CuGl_2$ для цинка менее устойчивы, чем для меди. Координационное число цинка в образуемых им комплексах с кислород- и азотсодержащими нейтральными лигандами обычно равно 6 или 4, в комплексах типа двойных солей — 4 или 3.

Кадмий в отношении способности к комплексообразованию весьма близок к цинку. Следует отметить, что комплексы с лигандами, особо склонными к ковалентной связи (CN^-, $S_2O_3^{2-}$, отчасти I^-), у кадмия являются более прочными (в смысле константы нестойкости), чем у цинка, и менее прочными, чем у ртути. Что же касается аммиакатов, то константа нестойкости $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $(7{,}6 \cdot 10^{-8})$ даже несколько больше, чем у $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $(3{,}5 \cdot 10^{-10})$. Интересно отметить, что константы нестойкости, отвечающие отщеплению первой и второй молекул NH_3 от иона $[Me(NH_3)_4]^{2+}$, у кадмия значительно выше (т. е. соответствующие комплексы менее прочны), чем у цинка.

Значения констант нестойкости, приведенные в главе IX, показывают, что если судить по величине общих констант, то ртутные комплексы устойчивее цинковых (и кадмиевых). Это относится как к ацидокомплексам с координированными ионами хлора, брома, иода, родана, циана, так и к аммиакатам. Однако если сопоставлять константы, отвечающие отдельным ступеням вторичной диссоциации, то можно видеть, что эта вытекающая из значения общих констант бо́льшая прочность в сущности обусловлена бо́льшей прочностью связи *двух* координированных групп (молекулы HgX_2, иона $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$). Третья и четвертая координированные группы, как уже было указано на стр. 449, связаны относительно непрочно (менее прочно, чем в $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Большая тенденция к образованию ковалентных связей сказывается и в том, что для ртути характерно комплексообразование с серусодержащими компонентами (например, тиомочевиной, тиосульфатом и т. п.). Наоборот, комплексообразование с кислородсодержащими компонентами для ртути менее характерно, чем для кадмия и цинка.

Особенностью иона Hg^{2+} (стр. 394) является его очень сильное поляризующее действие, приводящее, например, к легко наступающей амидореакции.

III группа

Бор и алюминий. Различие свойств бора и алюминия, как известно, весьма значительно. Оно определяется, прежде всего, очень большой разницей в величине силы ионного поля (ne/r^2) и в величинах потенциалов ионизации. Если принять для величины радиуса иона B^{3+} 0,2 Å, то сила поля $\frac{3}{r^2} = 75$ в то время как соответствующая величина для Al^{3+} равна 9,2.

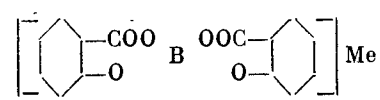
Это обстоятельство, естественно, объясняет то, что для бора аквосоли не характерны. При столь сильном поле молекулы воды должны подвергаться далеко идущей диссоциации, с образованием гидроксо- и даже оксогрупп. Это же обстоятельство, вероятно, играет роль в объяснении сильно выраженной тенденции бора к образованию амидов в результате взаимодействия с аммиаком.

Для бора не характерны не только кристаллогидраты, но и катионные комплексы вообще *. Особенно охотно он образует комплексные фториды и анионные комплексы с кислородсодержащими компонентами. Далее, для него типичны изополикислоты и участие в образовании некоторых гетерополикислот (например, борновольфрамовой).

* Правда, известны «борониевые» производные (ср. стр. 582).

Определяемая силой поля способность соединений бора функционировать в виде кислородсодержащих анионов обусловливает также их способность фигурировать в составе комплексов в качестве лигандов (анионов борных кислот).

В качестве наиболее типичных комплексов бора можно привести тетрафтороборнаты типа $K[BF_4]$, продукты сочетания BF_3 с аммиаком ($BF_3 \cdot NH_3$) и с рядом органических соединений, а также внутрикомплексные соли боросалициловой кислоты типа



или соответствующих производных, в которых роль салициловой кислоты играет нитро- или хлорзамещенный пирокатехин.

Способность давать внутрикомплексные производные с гидроксилсодержащими органическими соединениями вообще очень типична для бора. Координационное число бора в образуемых им комплексах, как правило, равно 4. Судя по имеющимся данным, пространственная конфигурация их является тетраэдрической.

И. Г. Рысс [19] с сотрудниками систематически изучал кинетику гидролиза продуктов сочетания BF_3 с аминами. Общий интерес представляет установленный им факт увеличения значений энергии активации реакции гидролиза с ростом основных свойств амина. На примере этих систем можно наблюдать связь между термодинамическими свойствами лиганда и нереходного состояния.

Шлезингер [20] с сотрудниками синтезировал целый ряд производных, содержащих группу $[BH_4]^-$. В качестве примера способов их получения можно указать на реакции:

$$Al(CH_3)_3 + 2B_2H_6 \longrightarrow Al(BH_4)_3 + B(CH_3)_3$$
$$2LiBH_4 + BeBr_2 \longrightarrow Be(BH_4)_2 + 2LiBr$$
$$2Al(BH_4)_3 + MeF_4 \longrightarrow Me(BH_4)_4 + 2AlF_2(BH_4)$$
(Me — U или Th)

Борогидриды лития и натрия ведут себя как типичные солеобразные соединения. Борогидриды более высокозаряженных катионов, например, бериллия или алюминия характеризуются свойствами соединений ковалентного типа. Так, они обладают низкими температурами плавления и низкими температурами сублимации ($Al(BH_4)_3$ плавится при —64,5° С и возгоняется при 44,5° С).

Борогидриды лития и натрия находят широкое применение в качестве сильных восстановителей. Резко выраженные и притом селективные восстановительные свойства в высокой степени характерны и для алюмогидридов типа $LiAlH_4$.

Как уже было указано, алюминий отличается от бора прежде всего по силе ионного поля. Порядок этой величины делает

понятным, что, в противоположность бору, алюминий весьма склонен к образованию солей, содержащих кристаллизационную воду. Правда, сила поля и здесь уже достаточна, чтобы сделать реальными равновесия типа

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

и процессы полимеризации, связанные с межмолекулярным сочетанием акво-гидроксо-ионов и сопровождающиеся выделением молекул воды с образованием кислородных и «оловых» мостиков.

Кроме кристаллогидратов, соли алюминия (особенно галогениды) дают многочисленные и разнообразные по составу продукты присоединения с различными кислород-, серу- и азотсодержащими лигандами, а также с галогенидами. В качестве примера таких продуктов присоединения можно привести $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, $AlCl_3 \cdot NH_3$, $AlCl_3 \cdot H_2S$, а также продукты димеризации типа Al_2X_6. Все эти продукты легко разрушаются водой. Интересно, что при отсутствии воды аммиакаты алюминия отличаются значительной прочностью. О причинах нестойкости в водном растворе соединений алюминия с азотсодержащими компонентами основного характера см. стр. 560.

Алюминий весьма склонен к образованию комплексов типа двойных солей. Степень устойчивости таких комплексов в водном растворе сильно зависит от свойств аниона. Так, довольно устойчивы комплексные фториды типа криолита $Na_3[AlF_6]$, а также некоторые более сложные формы. Довольно устойчивыми являются также комплексные оксалаты типа $Me_3[Al(C_2O_4)_3]$, которые, согласно Валю [21], даже удалось расщепить на оптические антиподы, доказав тем самым их октаэдрическую конфигурацию *.

С устойчивостью комплексных оксалатов алюминия следует сопоставить также несомненно характеризующую данный элемент способность давать внутрикомплексные производные с гидроксилсодержащими органическими соединениями, включая соединения, способные к энолизации.

В эту группу производных входят, например, ацетилацетонат алюминия (стр. 513), внутрикомплексные производные алюминия с пирокатехином и др. Сюда же относятся многочисленные лаки, используемые для открытия и определения алюминия в аналитической химии. Тенденция к сочетанию с гидроксилсодержащими органическими соединениями объясняет также известную в аналитической практике неосаждаемость гидрата окиси алюминия в присутствии винной кислоты и ей подобных реагентов. Указанная тенденция сближает алюминий с бором и лантанидами и заставляет думать о принципиальной возможности существования борощавелевой кислоты, солям которой в простейшем случае должна была бы отвечать формула:

Устойчивых в водном растворе карбонатных комплексов алюминия не имеется, что, возможно, следует связать со слабостью основной функции $Al(OH)_3$. Сопоставление этого факта с неустойчивостью комплексных сульфатов типа квасцов (они, как известно, практически нацело распадаются в растворе на составляющие ионы) и устойчивостью оксалатов говорит за то, что в случае этих последних существенную роль играет или стабилизация за счет образования пятичленных циклов, или заметная роль ковалентной связи.

Двойные галогениды алюминия, содержащие ионы хлора, брома и иода, отличаются от двойных фторидов как меньшей устойчивостью в водном растворе, так и по координационному типу. Вместо типа $[AlF_6]^{3-}$ в этих случаях чаще встречаются группы типа $[AlX_4]^-$.

Очень большое количество комплексных соединений хлорида и бромида алюминия с органическими соединениями было синтезировано и изучено школой В. А. Плотникова. Комплексы $AlCl_3$ и $AlBr_3$ играют большую роль в органическом синтезе.

Скандий, иттрий, лантаниды и актиниды. Подобно бору и алюминию, скандий (экабор, по Менделееву) дает устойчивые в водном растворе комплексные фториды типа $K[ScF_4]$, $K_2[ScF_5]$ и $K_3[ScF_6]$. Судя по величине констант нестойкости, комплексные фториды алюминия и скандия очень близки. При переходе от скандия через иттрий к лантану происходит падение устойчивости фторидных комплексов с ростом радиуса катиона. Подобно алюминию, скандий образует также комплексные оксалаты типа $Me_3[Sc(C_2O_4)_3]$. Автор книги не нашел значений констант нестойкости оксалатов скандия, однако сопоставление констант нестойкости $YC_2O_4^+$ $(3 \cdot 10^{-7})$ и $LaC_2O_4^+$ $(1{,}3 \cdot 10^{-6})$ позволяет считать, что устойчивость оксалатных комплексов также уменьшается в ряду Sc, Y, La.

Что касается производных этилендиаминтетрауксусной кислоты, то pK, относящиеся к комплексам типа MeZ^- (где Z^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты), имеют следующие значения (при 20° С и ионной силе $\mu = 0{,}1$):

Для Al	16,13	Для Y	18,09
» Sc	23,1	» La	15,50

В этом случае также наблюдается закономерное падение устойчивости от скандия к лантану, но комплекс скандия значительно прочнее алюминиевого. По-видимому, большая устойчивость комплексов скандия по сравнению с производными алюминия имеет место и в отношении сульфатных производных. Сила поля скандия вполне совместима со способностью давать соли с кристаллизационной водой. Связанное с уменьшением силы поля (по сравнению

* Джонсону [22] не удалось воспроизвести данные Валя. Очевидно, требуются дальнейшие исследования.

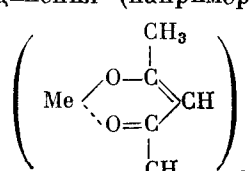
с алюминием) усиление основной функции уже делает возможным существование комплексных карбонатов типа $Me[Sc(CO_3)_2]\cdot xH_2O$ *. Точное значение координационного числа Sc в этих соединениях пока не может быть дано с уверенностью. При переходе к лантанидам мы встречаемся с закономерным уменьшением ионных радиусов (лантанидное сжатие), и это сказывается на устойчивости ацидокомплексов в направлении ее увеличения. В подтверждение сказанного приводим значения отрицательных логарифмов констант нестойкости этилендиаминтетраацетатных, а также некоторых оксалатных и фторидных производных лантанидов.

Для производных этилендиаминтетрауксусной кислоты имеются следующие данные, относящиеся (как и выше) к комплексным ионам состава MeZ^- при 20° С и $\mu = 0{,}5$:

La	15,50	Tb	17,23
Ce(III)	15,98	Dy	18,30
Pr	16,40	Er	18,85
Nd	16,61	Tu	19,32
Sm	17,14	Yb	19,51
Eu	17,35	Lu	19,83
Gd	17,37		

Данные для оксалатных комплексов значительно менее полны, но все же они также свидетельствуют об упрочнении комплексов по мере движения от лантана к лютецию: так, для иона $LaC_2O_4^+$ (при 25° С и $\mu = 0{,}5$) pK = 5,89. Для $CeC_2O_4^+$, $NdC_2O_4^+$ и $YbC_2O_4^+$ (при 25° С и $\mu = 0$) pK соответственно равны 6,5; 7,2 и 7,3. Для фторидных комплексов, сколько можно судить по имеющимся отрывочным данным, выдерживается та же закономерность: для LaF^{2+} pK = 2,77, для CeF^{2+} pK = 3,20 и GdF^{2+} pK = 3,46 (при 25° С, $\mu = 0$). При наличии подобных закономерностей естественно, что устойчивость комплексных галогенидов рассматриваемых элементов оказывается максимальной в случае фтора.

Поскольку существует некоторое соответствие между способностью к образованию комплексных оксалатов и внутрикомплексных соединений с гидроксилсодержащими органическими соединениями типа оксикислот, β-дикетонов и т. п., представляется естественным как то, что элементы рассматриваемой подгруппы образуют подобные соединения (например, ацетилацетонаты типа



* Для существования комплексных карбонатов требуется некоторый минимум основной функции. Однако между устойчивостью комплексных карбонатов и силой основной функции нет параллелизма.

цитраты типа $[Me(C_6H_5O_7)_2]K_3$, лактаты, гликоляты и т. п.), так и то, что производные разных лантанидов отличаются по прочности. Это с успехом используется для их разделения, особенно в комбинации с методами избирательной адсорбции.

Вообще можно сказать, что для элементов рассматриваемой группы, как и для элементов главных подгрупп I и II групп особо характерными являются комплексы с кислородсодержащими лигандами. Комплексы с серусодержащими лигандами не характерны для этих элементов, что может быть сопоставлено с неустойчивостью соответствующих сульфидов в водном растворе и обусловлено тем, что образуемые связи не являются преобладающе ковалентными.

Что касается соединений с азотсодержащими лигандами и, в частности, аммиакатов и аминатов, то их образованию в водном растворе препятствует очень малая растворимость соответствующих гидроокисей, сочетающаяся с отсутствием возможности образовать сильно ковалентные связи или же связи с очень резко выраженным поляризационным взаимодействием. Для образования сколько-нибудь устойчивых аммиакатов лантанидов требовалось бы, чтобы их константы нестойкости были столь малы, чтобы равновесная концентрация иона редкоземельного элемента была меньше равновесной концентрации, отвечающей произведению растворимости при $[OH^-]$, создаваемой данным азотсодержащим лигандом в условиях опыта. Для примера предположим, что взят раствор нитрата или хлорида лантана 0,1 *М* и к нему добавлен 1 *М* раствор NH_3:

$$[La^{3+}]\cdot[OH^-]^3 \approx 10^{-20} \qquad K_{NH_4OH} = 2\cdot10^{-5}$$

Из значения K_{NH_4OH} находим, что $[OH^-] = 1{,}4\cdot10^{-2{,}5}$.

Далее, из значения произведения растворимости, находим, что при отсутствии каких-либо осложняющих обстоятельств, концентрация иона лантана, находящегося в равновесии с осадком гидроокиси $[La^{3+}] \approx 10^{-13}$.

Аналогичный расчет для случая $Cu(OH)_2$ приводит к $[Cu^{2+}] \approx \approx 3\cdot10^{-15}$. В последнем случае константа нестойкости *K* равна:

$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2\cdot10^{-13}$$

Чтобы ион лантана вел себя в отношении аммиака аналогично иону меди, требовалось бы, чтобы значение соответствующей константы нестойкости было не более 10^{-11}. При больших значениях константы нестойкости в указанных условиях должно наблюдаться выпадение $La(OH)_3$ с тем большей степенью полноты, чем больше значение *K* нестойкости. Шансы на получение комплекса иона редкоземельного элемента с обладающим основными свойствами азотсодержащим лигандом будут, при прочих равных условиях, возрастать

с уменьшением $[OH^-]$ в растворе при сохранении возможно большей концентрации свободного аммиака или амина.

Если речь идет об аммиакатах, то это означает, что взаимодействие соли с аммиаком нужно проводить в присутствии значительных количеств NH_4NO_3, которые будут снижать степень диссоциации NH_4OH или точнее $[OH^-]$.

Если же речь идет об азотсодержащих лигандах, обладающих значительно более слабовыраженными основными свойствами, чем аммиак, то для удержания в растворе значительных количеств иона лантанида достаточно константы нестойкости, отвечающей гораздо менее прочному комплексу. Так, если в вышеприведенном примере заменить 1 *M* раствор NH_3 пиридином той же концентрации, то равновесная концентрация $[La^{3+}]$ будет уже не $\sim 10^{-13}$, а $\sim 10^{-6}$ и, соответственно, осадок не выпал бы при *K* нестойкости $\sim 10^{-5}$.

В связи со сказанным очевидны условия, при которых можно пытаться констатировать существование в водном растворе аммиакатов лантанидов. Вместе с тем понятно, что можно ожидать существования комплексов лантанидов с азотсодержащими лигандами, обладающими очень слабыми основными свойствами. Благоприятное влияние должно при этом оказывать стабилизирующее действие циклических группировок. Возможно, что примером таких комплексов являются синтезированные Д. И. Рябчиковым и Е. А. Терентьевой [23] соединения с амидопирином, а также с пиридином.

Высказанные соображения относительно условий, благоприятствующих образованию комплексов с обладающими основными свойствами азотсодержащими лигандами, разумеется, относятся не только к элементам данной подгруппы, но имеют общее значение. Что касается четырехвалентного церия, то по типам комплексов он приближается к элементам IV группы (стр. 579), а также актинидам в состоянии окисления +4. Характерной особенностью этих цериевых комплексов является резко выраженная тенденция к восстановлению.

Со времени 2-го издания этой книги границы периодической системы Д. И. Менделеева расширились за счет открытия трансурановых элементов. Элемент 93 получил название нептуния, 94 — плутония, 95 — америция, 96 — кюрия, 97 — берклия, 98 — калифорния, 99 — эйнштейния, 100 — фермия, 101 — менделевия, 103 — лауренсия. Вопрос о названии элемента 102 является пока дискуссионным.

Гленн Сиборг [24], которому принадлежит выдающаяся роль в открытии трансурановых элементов, начиная с плутония, высказал широко известную гипотезу, согласно которой элементы, начиная с актиния, следует рассматривать как вторую редкоземельную группу и соответственно назвать актинидами (по аналогии с лантанидами). Одно из первых указаний на необходимость существования второй редкоземельной группы было сделано еще в 1933 г. Эфраимом

и Меценером [25] на основании аналогии в характере спектров отражения производных редкоземельных элементов, с одной стороны, и урана, с другой. Несмотря на большую степень обоснованности гипотезы Сиборга, не все химики ее разделяют. Дело в том, что актиний по своим свойствам является близким аналогом лантана, а торий, протактиний и уран в ряде отношений ведут себя как аналоги соответственно титана, циркония и гафния, ванадия, ниобия и тантала, хрома, молибдена и вольфрама. Ввиду этого, многие авторы считают, что торий, протактиний и уран должны быть наряду с актинием сохранены в соответствующих рядах III, IV, V и VI групп периодической системы.

А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Ф. М. Филинов и В. Н. Лаврентьев [26] в 1946 г. пытались синтезировать гексакарбонил урана $U(CO)_6$. Для синтеза были применены методы, с помощью которых удается получить гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама. Установленная невозможность получения в этих условиях гексакарбонила урана показала, что уран не является аналогом упомянутых элементов VI группы. Хром, молибден и вольфрам отстоят от криптона, ксенона и радона на 12 элементов. Поскольку нет оснований считать, что VII период должен быть короче VI, свойствами экарадона должен обладать элемент 118. При таком положении аналогом вольфрама должен быть элемент 106, аналогами рения, осмия, иридия, платины, золота и ртути соответственно элементы 107, 108, 109, 110, 111 и 112. Далее должны идти экаталлий 113, экасвинец 114 и т. д. вплоть до экаасттата 117. В то же время, если экавольфраму соответствует элемент 106, то экатанталу и экагафнию должны отвечать элементы 105 и 104. Выводы о строении VII периода, сделанные упомянутыми выше авторами, по существу совпадают с актинидной гипотезой Сиборга, в то время неизвестной советским авторам. Наличие первой редкоземельной группы (лантаниды) обусловлено постепенным заполнением 4*f*-уровня, а второй (актиниды) — заполнением 5*f*-уровня. Однако между свойствами лантанидов и актинидов есть и характерные различия. Так, в начале группы лантанидов способность к проявлению валентности выше трех характерна лишь для церия и празеодима. В группе актинидов способность к проявлению валентности, равной четырем, пяти и шести, свойственна не только торию, протактинию и урану, но также элементам, непосредственно следующим за ураном. То обстоятельство, что для тория наиболее характерным состоянием окисления является +4, для протактиния +5, а для урана +6 и является причиной того, что торий, протактиний и уран в ряде отношений (но не во всех) ведут себя подобно вышестоящим элементам соответствующих групп периодической системы. Интересно вспомнить, что в первоначальной форме периодической системы элементов Д. И. Менделеев помещал церий в IV группе. Интересно также и то, что А. фон-Гроссе [27] выделил весовые количества протактиния, исходя из представления

о том, что он является аналогом тантала, и что пятиокись протактиния в соответствии с общими закономерностями периодической системы должна обладать более резко выраженными основными свойствами, чем пятиокись тантала. Все это указывает на наличие несомненной «двойственности» в химических свойствах тория, протактиния и урана, которая приводит к разногласию химиков, относительно их размещения в системе. Если твердо стоять на позициях актинидной гипотезы, то следует в периодической таблице на месте элемента 89 написать 89—103 (актиниды), расположить отдельные актиниды под соответствующими лантанидами, оставить в IV, V и VI группе свободные места для элементов 104, 105 и 106 и вооружиться терпением до того момента, когда подобное расположение сможет быть подтверждено или отвергнуто путем изучения свойств предполагаемых экагафния, экатантала и экавольфрама. До внесения в этот вопрос полной ясности можно отразить двойственность природы тория, протактиния и урана, помещая их как в ряду актинидов, так и (в скобках) в соответствующих группах системы Д. И. Менделеева.

Нептуний, плутоний и остальные трансурановые элементы были получены искусственным путем, и таким образом было продемонстрировано, что идея древних алхимиков относительно превращения элементов была правильной, и что все дело в том, что́ надо было понимать под «философским камнем», т. е. реагентом, необходимым для осуществления подобных превращений. Философским камнем оказались нейтроны и другие частицы с высокой энергией.

Громадное практическое значение урана и трансурановых элементов, с применением которых связано решение задачи использования внутриатомной энергии, объясняет то, что химия этих элементов за очень короткий промежуток времени была изучена отнюдь не в меньшей степени, чем химия давно известных элементов. Разумеется, это в полной мере относится и к области комплексных соединений актинидов, различные превращения которых лежат в основе технологии переработки ядерного горючего. В самой общей форме можно сказать, что актиниды склонны к образованию ацидокомплексов с кислородсодержащими лигандами, а также с ионами фтора. Ионы хлора, брома и иода также могут давать комплексы с ионами актинидов, но способность к комплексному сочетанию меньше, чем у фтора, и падает с увеличением атомного веса галогена. Комплексы с аммиаком и аминами, вообще говоря, малохарактерны для актинидов, как и для лантанидов. То же самое можно сказать и о комплексах с лигандами, координирующимися при посредстве серы. Однако связи через азот (и серу) все же могут образоваться в случае внутрикомплексных соединений, стабилизированных за счет циклообразования. Таково, например, положение для производных этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Само собой разумеется, способность актинидов к комплексообразованию зависит от степени окисления соответствующего иона. Поскольку в рассматриваемых комплексах существенную роль играет электростатическое взаимодействие, представляется естественным, что ионы Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+} и Pu^{4+} являются более ярко выраженными комплексообразователями нежели соответствующие трехвалентные ионы, а также чем двухзарядные ионы типа уранила, нептунила и плутонила. В то же время, согласно имеющимся данным, ионы MeO_2^{2+} являются более сильными комплексообразователями, чем отвечающие пятивалентным металлам ионы типа MeO_2^+.

Для производных ионов Me^{4+} в целом ряде случаев установлено наличие к. ч. 8.

Характерными примерами подобных ионов могут служить $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[Np(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$, а также $[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$ и $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$.

Общие и ступенчатые константы нестойкости ионов $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[Np(C_2O_4)_4]^{4-}$ и $[Pu(C_2O_4)_4]^{4-}$ весьма близки по величине. Так, можно привести следующие данные (табл. 55).

Таблица 55

***Показатели констант нестойкости оксалатных комплексов* Th(IV), U(IV), Np(IV) *и* Pu(IV)**

Комплексный ион	Отрицательные логарифмы концентрационных констант нестойкости			
	Th^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}
$[Me(C_2O_4)]^{2+}$	—	8,6	8,54	8,74
$[Me(C_2O_4)_2]^0$	—	16,9	17,5	16,9
$[Me(C_2O_4)_3]^{2-}$	—	22,7	24,0	23,4
$[Me(C_2O_4)_4]^{4-}$	24,5	27,3	27,4	27,5

Данные отдельных авторов несколько отличаются друг от друга, что представляется понятным с учетом различия методов определения и расчета. В табл. 55 значения pK приведены по данным лаборатории А. Д. Гельман [28].

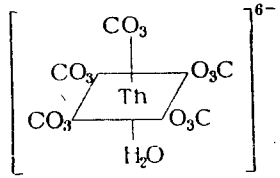
По данным А. А. Гринберга, Г. И. Петржак и Л. И. Евтеева [29], приблизительные значения последовательных констант нестойкости оксалатных комплексов урана (IV) составляют: $k_4 \approx 10^{-4}$; $k_3 \approx 4 \cdot 10^{-6}$; $k_2 \approx 10^{-7}$; $k_1 \approx 10^{-9}$.

В названных комплексах ионы $C_2O_4^{2-}$ занимают по два координационных места. Однако описаны случаи (в частности, для плутония), в которых число координированных при Pu (IV) групп $C_2O_4^{2-}$

или CO_3^{2-} достигает 5, 6 или даже 8. По мнению А. Д. Гельман, в этих случаях имеет место размыкание нескольких или всех циклов с сохранением к. ч. 8. Примером соединений, содержащих комплексный ион с восемью координированными двухвалентными остатками, может служить комплекс состава $K_{12}[Pu(CO_3)(C_2O_4)_7]\cdot nH_2O$. По мнению автора книги, очень желательно дальнейшее детальное исследование соединений такого типа, содержащих столь высоко заряженные ионы. То обстоятельство, что координационная емкость двухвалентных кислотных остатков типа $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} или SO_3^{2-} может меняться от случая к случаю, пока не дает возможности окончательно решать вопросы о величине координационного числа центрального атома в целом ряде производных актинидов. Уже давно привлекал внимание химиков вопрос о координационном числе тория в соединениях типа $Me_6[Th(CO_3)_5]\cdot nH_2O$. И. И. Черняев, В. А. Головня и А. К. Молодкин [30] считают, что в карбонатных комплексах тория остаток CO_3^{2-} занимает только одно координационное место и что существуют генетические ряды карбонатов тория. Им удалось синтезировать пятнадцать новых карбонатных производных тория. Для всех комплексных карбонатных соединений тория этими авторами предложена единая формула

$$Me_k[Th(CO_3)_l(OH)_m(H_2O)_n]_x\cdot pH_2O$$

где k может меняться от 1 до 8, l — от 1 до 6, $m = k + 4 - 2l$, $n = 6 - (l + m)$. Координационное число тория принимается равным шести. С этой точки зрения пентакарбонатному иону должна быть приписана структура:



И. И. Черняеву и его сотрудникам принадлежат также интересные работы по координационной химии производных уранила. В частности, И. И. Черняев, В. А. Головня и Г. В. Эллерт [31] установили наличие генетического ряда карбонатных соединений уранила, формулы которых представлены в табл. 56.

Подобные ряды установлены также для оксалатных производных уранила и для смешанных производных, содержащих различные координированные лиганды. Многочисленные вновь синтезированные соединения заслуживают детального рентгеноструктурного исследования.

Систематические исследования А. М. Гуревич [32] и ее сотрудников показали, что перекисные соединения урана следует в настоящее

Таблица 56

Карбонатные комплексы уранила

Формула	Мольное соотношение $U : CO_3$
UO_2CO_3	1 : 1,0
$Me^+[UO_2(OH)CO_3(H_2O)_3]^-$	1 : 1,0
$Me_3^+[(UO_2)_2(OH)(CO_3)_3(H_2O)_5]^{3-}$ . . .	1 : 1,5
$Me_2^+[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$	1 : 2,0
$Me_6^+[(UO_2)_2(CO_3)_5(H_2O)_2]^{6-}$	1 : 2,5
$Me_4^+[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$	1 : 3,0

время рассматривать, как комплексные соединения иона уранила, содержащие во внутренней сфере пероксогруппы O_2^{2-}. Изученные А. М. Гуревич переходные ряды перекисных комплексов уранила имеют сходство с генетическим рядом карбонатных, оксалатных и других комплексных соединений уранила, изученных И. И. Черняевым с сотрудниками. Как Черняев, так и Гуревич принимают для уранила к. ч. 6. Возможно, что в некоторых соединениях оно может быть и меньше.

Относительно координационных чисел ионов актинидов в состоянии окисления +4 речь уже шла на стр. 573. Вопрос о значениях координационного числа ионов актинидов в состоянии окисления +3 еще не может считаться разрешенным. Точно так же требуются дальнейшие исследования для развития стереохимии актинидов. Марки и Мак-Рейнольдс [33] пытались расщепить соли, содержащие ион $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, на оптические антиподы. Они допускали возможность структур иона $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, показанных на рис. 66.

При наличии структур (I) и (III) расщепление не должно было бы иметь место. Марки и Мак-Рейнольдс все же обнаружили эффект расщепления, который совместим с наличием структур (II), (IV) и (V), но не дает возможности сделать выбор между этими конфигурациями. Следует отметить, что обнаруженные на опыте углы вращения малы и тем самым результаты оставляют место для некоторых сомнений. В этом направлении явно нужны дальнейшие исследования. Актуальным вопросом координационной химии актинидов является также вопрос о том, характеризуются ли ионы типа MeO_2^{2+} всегда линейной структурой или же угол между связями U—O может заметно отклоняться от 180° в зависимости от природы координированных лигандов. В водных растворах как производные ионов Me^{4+}, так и производные ионов типа уранила склонны к гидролизу с последующей полимеризацией. Отдельные фазы подобных

полимеризационных процессов уже рассматривались в свете ядрозвеньевой гипотезы Л. Г. Силлена [34] (стр. 439).

Кристаллические основные соли, содержащие U(IV) и Ce(IV), согласно Г. Лундгрену [35], содержат ион $U_6O_4(OH)_4^{12+}$ (соответственно $Ce_6O_4(OH)_4^{12+}$), структура которого изображена на рис. 67.

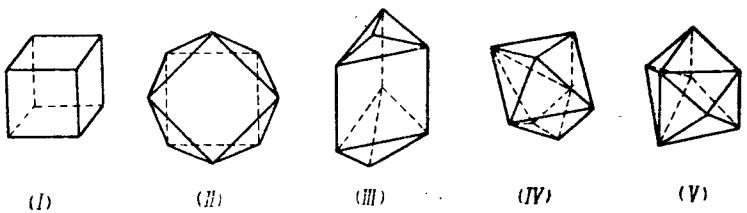
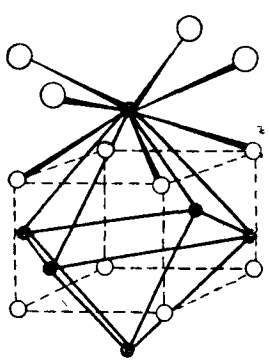


Рис. 66. Некоторые возможные конфигурации для к. ч. 8:

I — куб; *II* — Архимедова антипризма; *III* — тригональная призма с двумя внешними связями; *IV* — додекаэдр с треугольными гранями; *V* — тригональная призма.

На стр. 568 были приведены данные, свидетельствующие о постепенном нарастании устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов в ряду La—Lu. Литературные данные показывают, что этилендиаминтетраацетатные комплексы типа MeZ (Me — четырехвалентный катион) также упрочняются в ряду Th < U(IV) < Pu(IV).



●-Ce ○-O,OH ◯-O *из* SO_4

Рис. 67. Структура соединения $[Ce_6O_4(OH)_4](SO_4)_6$.

Все же при проведении операций разделения урана, нептуния и плутония обычно пользуются не небольшими различиями в свойствах однотипно построенных соединений, содержащих металлы в одинаковом состоянии окисления, а гораздо более резко выраженным различием окислительно-восстановительных свойств соответствующих элементов.

В химии и технологии актинидов очень существенную роль играют экстракционные процессы и использование ионнообменных смол. В изучении химизма соответствующих процессов успешно соревнуются советские и зарубежные ученые.

В выяснении состояния уранилнитрата в разнообразных органических растворителях большую роль сыграли работы Катцина и Саллivэна [36], Глюкауфа и Мак-Кея [37], а также В. М. Вдовенко [38] и его сотрудников.

Галлий, индий, таллий. При рассмотрении комплексных соединений, образованных элементами данной подгруппы, очень отчетливо сказывается тот факт, что способность к комплексообразованию зависит как от природы металла, так и от природы лиганда. Действительно, фториды рассматриваемых металлов по величинам возрастающих констант нестойкости располагаются в ряд: Ga < In < Tl. Так, значения pK для ионов GaF^{2+} и InF^{2+} при одинаковых условиях соответственно равны 5,08 и 3,70. При этом ион GaF^{2+} менее устойчив, чем AlF^{2+} (pK = 6,13). Подобная последовательность в устойчивости однотипно построенных комплексов, по-видимому, объясняется преобладающей ролью в данном случае электростатического взаимодействия (падение устойчивости с ростом радиуса катиона).

Изменение характера электронной оболочки в данном случае не отражается на последовательности устойчивости комплексных фторидов. Все же нельзя не подчеркнуть, что галлий и индий относятся к металлам, комплексные фториды которых гораздо более устойчивы, нежели комплексы с более тяжелыми галогенами, в то время как таллий является одним из элементов, дающих наиболее устойчивые ацидокомплексы с ионами иода и наименее устойчивые — с ионами фтора. Попутно отметим, что самый факт существования ионов, дающих с ионами тяжелых галогенидов более прочные комплексы, чем с ионами фтора, говорит против общей применимости представления о параллелизме между слабостью кислоты и способностью аниона этой же кислоты к комплексному сочетанию с ионами металлов. Если перейти от комплексных фторидов к оксалатам, то и здесь по мере увеличения радиуса катиона наблюдается падение устойчивости. Так, константы нестойкости ионов $GaC_2O_4^+$ и $InC_2O_4^+$ соответственно равны $5{,}9\cdot10^{-9}$ и $7{,}8\cdot10^{-7}$ (для производных Tl(III) в литературе значений констант не найдено). Однако в отличие от комплексных фторидов в данном случае ион $GaC_2O_4^+$ заметно устойчивее, чем $AlC_2O_4^+$.

Что касается производных этилендиаминтетрауксусной кислоты, то pK констант нестойкости для ионов состава Me Y при 20° C и μ = = 0,1 составляют: для производного галлия 20,27, а для индия 24,95. Таким образом, комплекс индия устойчивее, чем комплекс галлия и тем более алюминия. Для pK комплекса таллия при 20° C и μ = 0,4 в литературе имеется значение 21,52. Если значения pK правильны, то это, по-видимому, означает, что максимум устойчивости этилендиаминтетраацетатов наблюдается в случае индия.

Интересно, что для индия и таллия довольно устойчивы ацетатные комплексы. В частности, ацетатные комплексы Tl(III) более устойчивы, чем хлоридные. Для иона $In(CH_3COO)_2^+$ pK = 2,44 (Н. Сунден [39]), а для $Tl(CH_3COO)_2^+$ pK = 11,52 (В. Ф. Торопова [40]). Согласно Ф. Я. Кульбе и В. Е. Миронову [41], указанное значение pK для таллиацетатного иона может быть несколько завышено. До сих пор обсуждались только ацидокомплексы рассматриваемых

элементов. Что касается других типов комплексов, то галлий, как и следовало ожидать, ведет себя как ближайший аналог алюминия (экаалюминий, по Д. И. Менделееву).

Для индия (III) комплексы с аммиаком и аминами также неустойчивы в водном растворе. Однако свойства сульфида In(III) заставляют думать, что индий должен быть способен к комплексообразованию с серусодержащими компонентами. Координационная химия индия за последние годы успешно развивалась благодаря работам Э. Н. Дейчман и И. В. Тананаева [42], а также Н. Сундена и Г. Бидермана [43].

В частности, указанные работы и позволили получить новые данные о типах комплексных фторидов, сульфатов, оксалатов, феррорцианидов и гидроксопроизводных индия, о координационном числе, проявляемом ионом In^{3+}, и об устойчивости ряда вновь синтезированных, а также ранее известных производных. Что касается таллия, то для него весьма характерными являются два состояния окисления: +1 и +3.

Большой вклад в химию комплексных соединений таллия был за последние годы внесен систематическими исследованиями Ф. Я. Кульбы и В. Е. Миронова [44], а также Р. Нильсона [45].

Одновалентный таллий в ряде отношений является аналогом щелочных металлов, а в ряде отношений напоминает ион серебра. Сходство с серебром проявляется, прежде всего, в трудной растворимости иодида, бромида и хлорида, и, в меньшей степени, в свойствах сульфида. Аналогия с соединениями серебра в отношении растворимости галогенидов заставляла предполагать у Tl(I) некоторую способность к образованию ацидокомплексов типа $Me[TlX_2]$, а может быть и соединений, в которых ион Tl^+ проявлял бы к. ч. больше 2. Опытные данные подтвердили это предположение. Сопоставление данных, приведенных в опубликованных работах, показывает, что стабильность ацидокомплексов Tl(I) возрастает в следующей последовательности лигандов (слева направо): CN^-, F^-, NO_3^-, N_3^-, ClO_3^-, Cl^-, SCN^-, OH^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, цитрат-ион, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $P_2O_7^{4-}$, ЭДТА. Относительно малая растворимость сульфида Tl(I) позволила предположить существование комплексов с серусодержащими лигандами и, прежде всего, с тиомочевиной. Это предположение нашло подтверждение в ряде работ (см. например работу В. Г. Сильниченко [46]). Однако малая сила электростатического поля иона Tl^+ ($r = 1{,}49$ Å) в сочетании с тем, что первый потенциал ионизации таллия (6,07 *в*) значительно меньше, чем у серебра (7,54 *в*), приводит к нестойкости в водном растворе соединений с аммиаком и обычными аминами.

Все же удалось констатировать образование комплексных ионов типа $Tlo\text{-}Ph^+$ и $TlDp^+$. Константы устойчивости этих комплексов в 0,5 *M* растворах нитрата натрия оказались порядка $1 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^3$.

Трехвалентный таллий естественно является более типичным комплексообразователем. Для него известны как многочисленные ацидокомплексы, так и соединения с азотсодержащими компонентами. Кульба, Макашев и Миронов [47], а также австралийский химик Саттон [48] синтезировали довольно много комплексов, содержащих координированные при ионе Tl^{3+} молекулы *о*-фенантролина и α_1-α'-дипиридила. В качестве примера можно привести $[Tl(o\text{-}Ph)_3](ClO_4)_3$, $[TlDp_3](NO_3)_3$, $[Tl(o\text{-}Ph)_2](ClO_4)_3$, $[Tlo\text{-}Ph](ClO_4)_3$, $[Tlo\text{-}Ph]Br_3$, $[TlDp]I_3$ и многие другие. Сколько можно судить по имеющимся данным, стабильность комплексов Tl(III) с различными аминами при прочих равных условиях возрастает по ряду: NH_3, Py, En, Dp, *о*-Ph.

Советские авторы показали, что многие комплексные аминаты Tl(III) характеризуются сочетанием большой термодинамической прочности и высокой кинетической лабильности. Для окончательного выяснения координационной структуры аминатов таллия еще требуются дальнейшие исследования.

Поскольку ион Tl^{3+} является сильным окислителем (нормальный потенциал системы $Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$ равен 1,25 *в*) для Tl^{3+} не характерны комплексы с лигандами, обладающими сильными восстановительными свойствами. Для таллия описаны многочисленные производные, одновременно содержащие Tl(III) и Tl(I). Примером таких соединений могут быть $Tl[TlCl_4]$, $Tl_3[TlCl_6]$ и др. TlI_3 в своем отношении к различным реагентам ведет себя то как иодид Tl(III), т. е. как обычное валентное соединение, то как полииодид таллия (I) $Tl[I_3]$. Подобная двойственность поведения наблюдается также у германохлороформа $GeHCl_3$, который по физическим свойствам чрезвычайно похож на хлороформ, а по некоторым реакциям ведет себя, как отвечающая Ge(II) комплексная кислота $H[GeCl_3]$. Подобные особенности химического поведения этих соединений в некоторых отношениях напоминают квазикомплексные соединения А. Н. Несмеянова [49].

Типичным примером таких квазикомплексных соединений может служить соединение состава $HC{\equiv}CH \cdot HgCl_2$. Это соединение способно вести себя и как продукт сочетания молекулы $HgCl_2$ с молекулой ацетилена (т. е. как комплексное соединение) и как металлорганическое производное строения $ClCH{=}CH{-}HgCl$.

IV группа

В соответствии с электронными структурами нейтральных атомов IV группу обычно делят на C, Si, Ge, Sn, Pb и на подгруппу Ti. Однако в четырехвалентном состоянии элементы подгруппы титана во многом очень близки к кремнию и его аналогам. Поэтому, описывая типы комплексов, производящихся от четырехвалентных элементов, мы будем рассматривать IV группу в целом. О производных же Sn(II) и Pb(II) будет сказано дополнительно.

Если иметь в виду производные указанных элементов в четырехвалентном состоянии, то, как и в случае бора, алюминия и лантанидов, прежде всего обращают на себя внимание фторидные комплексы и комплексы с кислородсодержащими лигандами. Комплексы с азотсодержащими лигандами вообще не характерны. Они более устойчивы лишь для Sn(IV). Соединения с серусодержащими лигандами известны для элементов, относящихся к аналитической группе сероводорода, в частности для Ge, Sn и Pb.

Тип и прочность фторидных комплексов определенным образом меняются в пределах группы. Наиболее прочными в растворе являются производные углерода, кремния (по-видимому, также германия), титана и циркония. С увеличением атомного веса (а следовательно, и объема) наблюдается повышение координационных чисел (эффект ионного радиуса). У углерода координационное число, совпадающее с валентностью, равно четырем; у Si, Ge и Ti выражен тип $Me_2ЭF_6$. У олова, свинца и циркония, кроме производных указанного типа, описаны также соединения типа $Me_4[SnF_8]$, $Me_3[PbF_7]$, $Me_4[PbF_8]$, $Me_3[ZrF_7]$, $Me_4[ZrF_8]$ и даже $Me_5[ZrF_9]$.

Если рассматривать торий как элемент IV группы, то следует упомянуть, что методами физико-химического анализа установлено образование соединений типа $K_3[ThF_7]$, $K[ThF_5]$ и $KF \cdot 3ThF_4$. Устойчивость этих соединений растет с уменьшением поляризующего действия щелочного металла (Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман [50]). Можно указать, что в соответствующих условиях образование соединения типа $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$ было отмечено и для кремния. Отрицательные логарифмы констант нестойкости ионов ZrF^{3+}, ZrF_2^{2+} и ZrF_3^+ при 25° С и $\mu = 2{,}0$ равны 8,80, 7,32 и 5,82. Для аналогичных ионов тория при 25° С и $\mu = 0{,}5$ имеем 7,65, 5,81 и 4,51.

Ацидокомплексы с хлором, бромом и иодом в большинстве случаев отвечают типу $Me_2[ЭX_6]$.

Подобные хлоридные комплексы не известны для углерода и кремния, однако описаны для олова, свинца, титана, циркония и даже для тория. Для олова соли типа $Me_2[SnCl_6]$ довольно устойчивы. В случае $Me_2[PbCl_6]$ они менее устойчивы из-за резко выраженной тенденции Pb^{4+} к восстановлению. В ряду Ti ⟶ Th устойчивость гексахлоропроизводных падает от титана к торию. Бромо- и иодопроизводные менее прочны, чем хлоропроизводные. Таким образом, для всех элементов этой группы характерна наибольшая прочность фторидных комплексов и наименьшая — иодидных комплексов.

Переходя к соединениям с кислородсодержащими лигандами, надо указать, что C(IV) и Si(IV) по причине очень большой силы поля не образуют акво-ионов. Однако кислородные кислоты H_2CO_3, H_2SiO_3, H_4SiO_4 (как и H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$) вполне закономерно рассматривать как продукты ступенчатой диссоциации соответствующих акво-ионов.

Так, кислота H_2CO_3 формально могла быть рассматриваема как продукт диссоциации акво-иона $[C(OH_2)_3]^{4+}$ по схеме $[C(OH_2)_3]^{4+} \rightleftarrows \rightleftarrows 4H^+ + [OC(OH)_2]^0$. Точно так же H_3PO_4 является продуктом диссоциации гипотетического иона $[P(OH_2)_4]^{5+}$ и т. п. Такой подход, являющийся естественным следствием воззрений, развитых в главе IX, во-первых, позволяет рассматривать с единой точки зрения аквосоли, кислородные кислоты и основания и тем самым обосновывает написание координационных формул кислородных кислот. Во-вторых, он делает совершенно понятной амфотерность кислородных кислот. Германий, олово и свинец, а также элементы подгруппы титана уже способны давать аквосоли, хотя у всех элементов этой группы выражена склонность к гидроксо-реакции

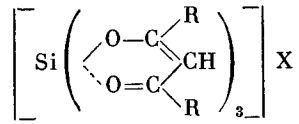
$$[Me(OH_2)_n]^{4+} \rightleftarrows [Me(OH_2)_{n-1}OH]^{3+} + H^+$$

и далее

$$[Me(OH_2)_{n-1}OH]^{3+} \rightleftarrows [Me(OH_2)_{n-2}(OH)_2]^{2+} + H^+$$

Образование акво-гидроксо-ионов имеет следствием склонность к полимеризации за счет отщепления воды из двух или нескольких акво-гидроксо-ионов, сопровождающегося образованием кислородных (или оловых) мостиков (поликремневые, полигерманиевые, полититановые, оловянные кислоты). Такой процесс укрупнения может идти вплоть до образования коллоидных частиц. Кроме «интермолекулярного» отщепления воды, ведущего к полимеризации, может иметь место также процесс отщепления воды за счет гидроксилов, стоящих при одном центральном ионе. Так образуются, например, ионы титанила TiO^{2+} и цирконила ZrO^{2+}, играющие большую роль в химии этих элементов. Этот процесс напоминает образование карбонильной группы у углерода за счет отщепления воды из двух групп OH при одном атоме углерода. В качестве примера комплексных соединений, содержащих ионы титанила и цирконила, можно привести соли типа $Me_2[TiO(SO_4)_2]$, а также кислоту $H_2[ZrO(SO_4)_2]$.

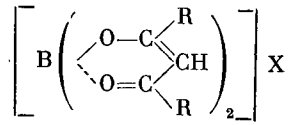
Для всех элементов IV группы, начиная с кремния, характерны внутрикомплексные соединения с гидроксилсодержащими органическими соединениями, могущими дать циклы. Так, известны силикониевые соли



(к. ч. кремния 6), а также аналогичные по составу и строению титаниевые соли. В данном случае роль лиганда играет 1,3-дикетон.

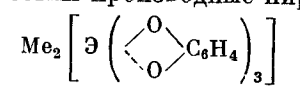
Заслуживает внимания, что в то время как Si и Ti дают соединения указанного типа, Zr, Hf и Th образуют соединения

с 4 молекулами дикетона на 1 атом металла. Таковы же отношения и в III группе: бор дает бориевое производное типа



а алюминий, скандий и лантаниды — продукты с 3 молекулами ацетилацетона (к. ч. 6).

Для Si, Ti и Th известны производные пирокатехина типа

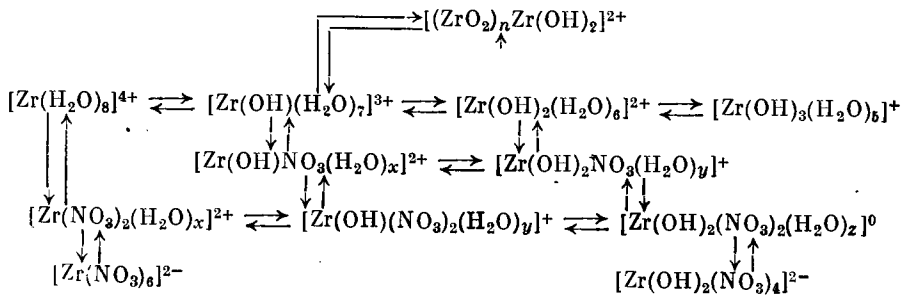


Так как эти комплексы содержат еще кристаллизационную воду, функция которой не выяснена, пока нет возможности с уверенностью говорить о величине координационного числа центрального атома в этих соединениях.

Комплексные оксалаты известны для циркония, тория и четырехвалентного олова. Производные олова имеют состав: $2K_2[Sn(C_2O_4)_3]$, $K_2C_2O_4 \cdot 5H_2O$. Эти сложные комплексы, несомненно, нуждаются в более подробном изучении.

Для титана, циркония, гафния, тория и четырехвалентных олова и свинца описаны также комплексные сульфаты различного состава, требующие (как и оксалаты) дополнительных исследований для детального выяснения их строения. Настоятельная необходимость подобного изучения вытекает, например, из данных по изучению гидратированного сульфата циркония. Для циркония было давно известно соединение состава $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, рассматривавшееся как кристаллогидрат нормального сульфата Zr(IV). Однако физико-химическое исследование раствора этого соединения показало, что оно на самом деле ведет себя как комплексная кислота $H_2[ZrO(SO_4)_2]$, т. е. является производным цирконила.

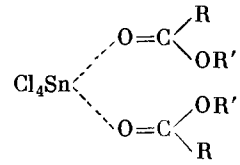
Схема простейших гидролитических и полимеризационных процессов в растворах нитрата циркония приведена ниже. Эта схема [52] составлена в основном по данным школы Конника [51]. Группа $Zr(OH)_2^{2+}$ в растворе практически неотличима от иона цирконила ZrO^{2+}.



Автором совместно с В. И. Астапович [53] было показано, что соль $K_4Zr(C_2O_4)_4$ действительно распадается на 4 иона K^+ и ион $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$. Пространственная структура иона $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ показана на рис. 68.

Что касается комплексных карбонатов, то их, естественно, не существует для элементов явно выраженной неметаллической природы, но они могут быть у элементов, карбонаты которых существуют в водном растворе. В связи со сказанным понятно, что они наиболее выражены у Th(IV) и у Pb(II).

Для SnX_4 (особенно $SnCl_4$) характерны многочисленные продукты присоединения с азот- и кислородсодержащими лигандами. Примером первых может явиться $SnCl_4 \cdot 2Py$, примером вторых — продукты сочетания с эфирами карбоновых кислот типа:



В этих продуктах присоединения олово обычно проявляет к. ч. 6.

Согласно данным измерения дипольных моментов, соединения типа $SnCl_4 \cdot 2A$, как правило, обладают *цис*-строением. Некоторые относящиеся к этому классу соединений производные (например, продукты сочетания $SnCl_4$ со сложными эфирами малеиновой, фумаровой и фталевых кислот) требуют дополнительного исследования для выяснения их молекулярного веса и пространственной структуры.

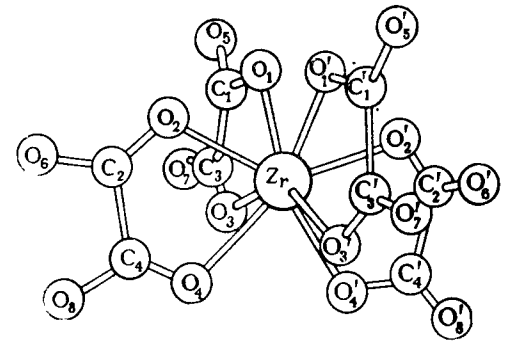


Рис. 68. Идеализированная модель додекаэдрически построенного иона.

Две взаимно перпендикулярные зеркальные поверхности пересекаются на вертикальной y — оси. Символами O_3, O_1, O_1', O_3' и O_2, O_4, O_4', O_2' обозначены вершины взаимно перпендикулярных структурно эквивалентных трапецоидов.

Ряд комплексов типа кристаллогидратов и двойных солей известен также для Sn(II) и Pb(II), Ацидокомплексы Sn(II) мало изучены. Все же можно отметить, что они, как и соответствующие производные Pb(II), мало устойчивы в водном растворе.

Подводя итоги, можно сказать, что в пределах подгруппы Si — Pb способность к комплексообразованию, оцениваемая по разнообразию типов образуемых комплексов, в общем возрастает с увеличением

атомного веса, достигая максимума у Sn(IV); у Pb(IV) разнообразие лигандов снижается из-за резко выраженных окислительных свойств Pb(IV). В пределах же подгруппы титана с ростом атомного веса наблюдается понижение тенденции к образованию устойчивых в растворе фторидных комплексов и, наоборот, повышение разнообразия координируемых анионов кислородных кислот.

V группа

Азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Здесь надо прежде всего отметить, что способность к комплексообразованию (в смысле разнообразия лигандов) довольно близка к соседним элементам IV группы и в то же время несколько увеличивается по мере перехода от азота к сурьме и висмуту. При этом очень большое значение имеет состояние окисления рассматриваемых элементов.

Азот (V) является очень слабо выраженным комплексообразователем. Важнейшим его комплексом является ион NO_3^-, в котором к. ч. азота 3 и который обычно не рассматривается как комплексный ион. Азот в состоянии окисления +3 (например в составе иона NO_2^-) весьма склонен к достижению к. ч. 3, что и проявляется в отчетливо выраженной тенденции к комплексообразованию с тяжелыми металлами (имеются в виду соединения, в которых связь с металлом осуществляется при посредстве азота). Азот в состоянии окисления — 1 (гидроксиламин), — 2 (гидразин) и — 3 (аммиак и его производные) склонен к достижению к. ч. 4. Это осуществляется в процессе комплексообразования с ионами металлов и ионами водорода. Если рассматривать эти «ониевые» соединения, как содержащие азот в качестве центрального атома, то существенно отметить, что в роли лигандов здесь выступают атомы водорода и органические радикалы. Дипольные свойства аммиака и аминов, кислотные свойства ионов аммония и ряд других фактов показывает, что координированные атомы водорода характеризуются наличием некоторой электроположительности, в то время как центральный азот в некоторой мере электроотрицателен.

Своеобразными антиподами аммонийных солей являются разлагаемые водой гидридные комплексы типа $Li[AlH_4]$, $Li[GaH_4]$ или $Li[BH_4]$. В этих соединениях центральный ион электроположительнее координированного водорода.

Фосфор — более типичный комплексообразователь, чем азот. Трактовка фосфорной кислоты как продукта диссоциации акво-иона $[P(OH_2)_4]^{5+}$ понятна на основании соображений, приведенных выше (стр. 580). Такая трактовка применима и к азотной кислоте.

Для фосфора (V) характерны ионы, в которых около центрального атома фосфора координированы атомы кислорода или фтора. Могут

быть написаны переходные ряды от кислородных к фтористым комплексам. Так,

$$\left[\begin{matrix}O & O\\ & P\\ O & O\end{matrix}\right]^{3-},\quad \left[\begin{matrix}O & F\\ & P\\ O & O\end{matrix}\right]^{2-},\quad \left[\begin{matrix}O & F\\ & P\\ O & F\end{matrix}\right]^{-},\quad \left[\begin{matrix}O & F\\ & P\\ F & F\end{matrix}\right]^{0},\quad \left[\begin{matrix}F & F\\ & P\\ F & F\end{matrix}\right]^{+}$$

В действительности известны все члены этого переходного ряда, кроме последнего. Однако в кристаллах PCl_5 и PBr_5 обнаружены соответствующие ионы $[PCl_4]^+$ и $[PBr_4]^+$.

Отдельные члены таких переходных рядов известны и для более тяжелых галогенов.

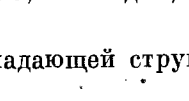
Координационное число P(V) по отношению к кислороду равно 4, по отношению же к фтору оно достигает 6, как это следует из существования упоминавшейся на стр. 198 устойчивой кислоты HPF_6. Таким образом, в третьем горизонтальном ряду периодической системы мы имеем следующий ряд гексафторокомплексов: AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, PF_6^-, SF_6^0.

Для хлора (VII) можно было бы ожидать соединения $[ClF_6]F$, но в действительности соединение такого состава получено лишь для более электроположительного и крупного по размерам иода (IF_7).

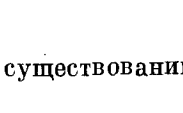
Некоторое понижение способности к комплексообразованию P(V) по сравнению с левее стоящим Si(IV), возможно, проявляется в том, что до сих пор еще не получены внутрикомплексные производные P(V) типа пирокатехинатов или фосфорониевых солей, хотя для As(V) и Sb(V) комплексные пирокатехинаты описаны.

Весьма склонными к комплексообразованию являются производные фосфористой кислоты H_3PO_3, в которых водород замещен алкильными или арильными радикалами, а также замещенные третичные фосфины типа PR_3. Во всех случаях, когда сочетание с металлом происходит при посредстве фосфора, этот последний достигает к. ч. 4. Интересно отметить, что способность выступать в роли лигандов присуща именно замещенным производным, а не свободной кислоте H_3PO_3 и фосфину PH_3. Возможно, это связано с тем, что в H_3PO_3 к. ч. фосфора 4, в то время как, например, фосфор в триэтилфосфите является координационно ненасыщенным.

Однако А. Д. Троицкой [54] все же удалось в определенных условиях получить комплексы Pt(II) с фосфористой кислотой в качестве лиганда. Это, очевидно, обусловлено тем, что наряду с формой



H_3PO_3, обладающей структурой H—P—O—H, в какой-то мере



способна к существованию так же форма P—O—H. Эта последняя

форма образуется в составе комплексов Pt(II) в результате взаимодействия с водой соединений, содержащих координированные молекулы PCl_3.

Что касается PH_3, то его малая склонность к координации с металлами может быть сопоставлена с очень малой склонностью переходить в ион PH_4^+ (отличие от NH_3).

При переходе к мышьяку и особенно сурьме и висмуту надо отметить повышение способности к комплексообразованию. Так, если для As(V) из комплексных галогенидов известны только фториды ($Me[AsF_6]$ и $Me_2[AsF_7]$), то для As(III) известны уже хотя и малоустойчивые комплексные хлориды $Me[AsCl_4]$, $Me_2[AsCl_5]$ и $Me_3[AsCl_6]$.

Для Sb(V) уже являются характерными относительно устойчивые комплексные хлориды и бромиды, содержащие соответственно ионы $SbCl_6^-$ и $SbBr_6^-$. Точно так же известны комплексные хлориды и бромиды Sb(III), а также весьма своеобразные интенсивно окрашенные неустойчивые соли, содержащие ионы $SbCl_5^{2-}$ и $SbBr_5^{2-}$.

Комплексные галогениды Bi(V) совершенно неустойчивы в водном растворе из-за чрезвычайной склонности Bi(V) к восстановлению. Это последнее обстоятельство вообще объясняет почти полное отсутствие достаточно охарактеризованных производных Bi(V). Однако Bi(III) является довольно хорошим комплексообразователем. Для него известны комплексные фториды типа $Me[BiF_4]$, комплексные хлориды, бромиды и иодиды. Аналитически особенно важны комплексные иодиды типа $Me[BiI_4]$.

Кроме того, для висмута известны комплексы с серусодержащими лигандами, например с тиомочевиной. Комплексы типа двойных солей с анионами кислородных кислот, практически неизвестные для мышьяка, уже известны для сурьмы, например $Me[Sb(SO_4)_2]$ и более устойчивы в случае висмута: $Me[Bi(SO_4)_2]$, $Me_3[Bi(SO_4)_3]$ и др. Для Bi(III) известны также комплексные оксалаты, пирофосфаты и роданиды.

Кислородсодержащие лиганды, которые могут к себе присоединять As(V) и Sb(V), более разнообразны, чем в случае фосфора*. Так, для обоих указанных элементов известны комплексные пирокатехинсодержащие кислоты типа $[OAs(OC_6H_4O)_3]H_3$ и $[OSb(OC_6H_4O)_3]H_3$, а также некоторые их соли. Эти соединения в водном растворе легко гидролизуются.

В антимонатах координационное число сурьмы относительно кислорода, как правило, равно 6 (отличие от фосфора).

Наподобие замещенных фосфинов, замещенные арсины, стибины и висмутины также способны к комплексообразованию с тяжелыми

* Здесь имеются в виду комплексы типа двойных солей (не гетерополикислоты).

металлами за счет достижения к. ч. 4. Свойства этих соединений пока еще мало изучены.

Ряд авторов (Арланд, Чатт, Дэвис, Уильямс и др. [55-58]) указывал на то, что металлы могут быть подразделены на такие, которые дают более прочные комплексы с наиболее легкими элементами групп периодической системы (например, с азотом, кислородом и фтором) и на такие, которые дают более прочные комплексы с P, S, Cl или их более тяжелыми аналогами. Принадлежность ко второму классу характерна для тех металлов, которые могут образовать дативные π-связи за счет перемещения d-электронов на незанятые d-орбиты лигандов.

Подгруппа ванадия. Переходя к элементам подгруппы ванадия, нужно, прежде всего, указать, что, в соответствии с развитыми Б. В. Некрасовым [59] представлениями об электронных аналогах, пятивалентные ванадий, ниобий и тантал являются аналогами фосфора, и это обстоятельство обусловливает большую степень сходства типов комплексных соединений*. Наоборот, в других валентных состояниях аналогия электронной структуры неполная; соответственно это отражается и на способности к комплексообразованию. Как и в случае фосфора, для данных элементов в состоянии окисления +5 особенно характерны производные с координированными кислородом и фтором, а также промежуточные формы (оксифториды). Так, известны пятифтористые производные MeF_5, продукты их ступенчатого гидролиза $MeOF_3$ и MeO_2F, а также продукты сочетания этих соединений с фторидами щелочных металлов. В качестве примера таких производных ванадия (V) можно привести $Me[VF_6]$, $Me_2[VOF_5]$, $Me_3[VO_2F_4]$, а также некоторые более сложные соединения, еще недостаточно охарактеризованные в отношении координационных формул, например, $3MeF \cdot VOF_3$, $2MeF \cdot VO_2F$ или $3MeF \cdot 2VO_2F$. Пятивалентные ниобий и тантал дают комплексные фториды, характеризующиеся редким к. ч. 7, а именно: $K_2[NbF_7]$ и $K_2[TaF_7]$. Для тантала, по-видимому, существуют также комплексы типа $Me_3[TaF_8]$. Для ниобия и тантала известны также многочисленные оксифториды, более характерные для ниобия, чем для тантала. Как и в случае других высоковалентных центральных атомов, наиболее типичными кислородсодержащими комплексами являются кислородные кислоты. При этом как для V(V), так и для Nb(V) и Ta(V) очень характерно образование изополикислот. Известны также отдельные комплексы с другими кислородсодержащими лигандами, например $[NbO(C_2O_4)_3]Me_3$.

Поскольку V(V) — сильный окислитель, для него не получаются комплексы с лигандами, являющимися сильными восстановителями ($C_2O_4^{2-}$, I^-, Br^-). Возможно, что этот фактор играет также некоторую роль в объяснении малой устойчивости хлорокомплексов V(V).

* В особенности это относится к ванадию.

Комплексы V(IV) в большинстве известных пока случаев являются производными иона ванадила VO^{2+} или иона диванадила $V_2O_2^{4+}$. Так, описаны довольно многочисленные соединения типа $Me_2[V_2O_2(C_2O_4)_3]$, $Me_2[V_2O_2(SO_4)_3]$, $Me_2[VO(SO_4)_2]$, $Me_2[VO(SCN)_4]$ и т. п.

Малоизученные производные V(III) во многих отношениях напоминают производные Fe(III). Так, сульфат V(III) образует с сульфатами щелочных металлов соединения типа квасцов, но, по-видимому, с более прочным комплексным анионом. Сульфат V(II) образует двойные сульфаты типа соли Мора.

Комплексные соединения V(IV), V(III) и V(II) заслуживают более тщательного изучения.

Относительно сильно полимеризованных хлоридов тантала см. стр. 501.

VI группа

Кислород, *сера*, *селен*, *теллур*. Элементы главной подгруппы VI группы вряд ли можно рассматривать как типичные комплексообразователи в смысле разнообразия координируемых лигандов.

Для первого элемента этой группы — кислорода — наиболее характерно состояние окисления —2 и к. ч. 3. Это координационное число достигается в процессе присоединения соответствующих производных кислорода и, прежде всего, воды к ионам металлов и водорода. Останется ли при этом координированная молекула воды в неизменном виде или превратится в ион OH^- или O^{2-}, зависит в основном от величины силы поля центрального иона в широком смысле этого слова.

Как мы уже отмечали, кислородсодержащие лиганды являются наиболее универсальными. Пространственная конфигурация, отвечающая координации трех заместителей около «иона» O^{2-}, пока еще не охарактеризована с достаточной степенью полноты.

Что касается серы, то применительно к S(VI), можно в значительной мере повторить то, что уже было сказано по поводу P(V). И в данном случае наиболее типичными являются комплексы с кислородом и фтором. Здесь также могут быть написаны оправдываемые опытными данными переходные ряды типа:

$$\begin{bmatrix} O & O \\ & S \\ O & O \end{bmatrix}^{2-}, \quad \begin{bmatrix} O & F \\ & S \\ O & O \end{bmatrix}^{-}, \quad \begin{bmatrix} O & F \\ & S \\ O & F \end{bmatrix}^{0}, \quad \begin{bmatrix} O & F \\ & S \\ F & F \end{bmatrix}^{+} \text{ и } \begin{bmatrix} F & F \\ & S \\ F & F \end{bmatrix}^{2+}$$

Пока получены три первых члена этого ряда. Последний член возможно играет некоторую роль в структуре SF_6. Координационное число шестивалентной серы, как и у фосфора, по отношению к кислороду 4, а по отношению к фтору 6. Принципиально возможен также переходный ряд типа:

$$\begin{bmatrix} O & O \\ & S \\ O & O \end{bmatrix}^{2-}, \quad \begin{bmatrix} O & S \\ & S \\ O & O \end{bmatrix}^{2-}, \quad \begin{bmatrix} S & O \\ & S \\ S & O \end{bmatrix}^{2-}, \quad \begin{bmatrix} S & O \\ & S \\ S & S \end{bmatrix}^{2-} \text{ и } \begin{bmatrix} S & S \\ & S \\ S & S \end{bmatrix}^{2-}$$

Из членов этого переходного ряда пока неизвестны третий и четвертый. Пятый член, по-видимому, реализован в ионе пентасульфида S_5^{2-}. В отличие от фосфора для S(VI) менее характерны комплексы, содержащие хлор и более тяжелые галогены. Сере в состояниях окисления +4 (сульфидная сера) и —2 (сульфидная сера) свойственно к. ч. 3 и пирамидальная конфигурация.

Соединения, содержащие сульфидную серу, обладают большой тенденцией к комплексному сочетанию с металлами, дающими прочные ковалентные связи, и характеризуются большой величиной *транс*-влияния.

Как и в случае фосфора, склонными к комплексообразованию лигандами являются замещенные производные (тиоэфиры, тиоспирты, тиомочевина, $S_2O_3^{2-}$), но не H_2S. Замещенные селениды и теллуриды в указанном смысле являются типичными аналогами соответствующих сульфидов. Говоря о координационных числах кислорода, серы, селена, теллура, азота и фосфора в соединениях типа воды, тиопроизводных, аммиака, фосфинов и т. п., мы несколько развиваем высказанное выше положение о том, что координация является, по существу, двусторонним процессом.

Что же касается способности «ионов» S^{4+}, Se^{4+} и Te^{4+} выступать в роли координирующих центров в том смысле, в котором это понимается для металлов, то наибольшей способностью к комплексообразованию характеризуется Te(IV). Для Te^{4+} известны комплексы типа $Me_2[TeX_6]$ (где X — Cl, Br, I) и комплексы типа $Me[TeF_5]\cdot H_2O$. Эти комплексы разлагаются водой, но устойчивость их возрастает в присутствии избытка соответствующей галоидоводородной кислоты. Известны также разлагаемые водой продукты присоединения $TeCl_4$ с аминами и кислородсодержащими органическими соединениями.

В 1957 г. Маттертис и Филиппс [60] получили продукты присоединения двух молекул триметиламина к молекуле TeF_6. Данные ядерного магнитного резонанса дают основание предполагать, что при этом образуются три геометрических изомера. Выводы нуждаются в дальнейшем подтверждении.

Подгруппа хрома. Переходя к элементам подгруппы хрома, мы и здесь, прежде всего, должны отметить их большую склонность к комплексообразованию по сравнению с элементами главной подгруппы. Для Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) чрезвычайно типичной является тенденция к образованию изополикислот, а для двух последних элементов и гетерополикислот.

Трехвалентный хром, как известно, является одним из «классических» комплексообразователей. Его производные неоднократно рассматривались в предыдущих главах. Наиболее характерными лигандами для Cr(III) являются кислород- и азотсодержащие. Довольно типичными для него являются и ацидокомплексы.

Насколько можно заключить на основании пока еще очень ограниченного материала, производные Mo(III) несколько напоминают в указанных отношениях производные Cr(III). Однако комплексы Mo(III) с азотсодержащими компонентами, по-видимому, менее устойчивы в водном растворе. Резко выраженные восстановительные свойства этих производных весьма затрудняют их детальное изучение.

В качестве примера комплексов Mo(III) можно привести:

$$KMoF_4 \cdot H_2O,\ K_3[Mo(SCN)_6],\ K_3[MoBr_6],\ K_3[MoCl_6],$$
$$K_2[MoCl_5 \cdot H_2O],\ K_2[MoBr_5],\ K_4[Mo(CN)_7 \cdot H_2O]H_2O,$$
$$PyH[MoPy_2(SCN)_4] \cdot 2H_2O \text{ и т. д.}$$

Из производных Mo(IV) особенно характерными являются октоцианиды типа $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. Известны также комплексные оксалаты, салицилаты и роданиды. Последние имеют состав $Me_2[Mo(SCN)_6]$.

Из комплексов Mo(V) можно назвать октоцианиды $Me_3[Mo(CN)_8]$ комплексные оксироданиды $Me_2[MoO_2(SCN)_3]$, $Me_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$, $Me_2[MoO(SCN)_5]$ комплексные оксихлориды и оксибромиды типа $Me_2[MoOX_5]$, $Me[MoOX_4 \cdot H_2O]$ и др.

Для Mo(VI) наряду с солями молибденовых кислот или молибдатами характерны производные «иона» молибдила MoO_2^{2+}. Подобного типа группа по своим свойствам занимает промежуточное положение между свойствами сульфурила $\rangle SO_2$ и уранила $\rangle UO_2$.

Уранил по своим свойствам представляет собой существующий в водном растворе двухвалентный катион. Что касается «иона» молибдила, то, по-видимому, в связи с меньшими размерами центрального атома, его производные легко подвергаются гидролизу даже в кислых растворах, поэтому производные молибдила можно изучать лишь в сильнокислых или же в неводных средах.

Возросший интерес к химии молибдена обусловлен тем, что его производные играют существенную роль в ряде биохимических процессов и, в частности, в процессах восстановления нитратов и фиксации атмосферного азота микроорганизмами. Химизм этих превращений безусловно заслуживает самого пристального изучения.

Координационная структура многих упомянутых соединений должна быть подтверждена дополнительными исследованиями. О многоядерных производных Mo(II) речь уже шла на стр. 500 и сл.

Известны многочисленные ацидокомплексы и акво-ацидокомплексы для W(II), W(III), W(IV), W(V) и W(VI).

Хлорокомплексы W(II) относятся к типу $Me[W_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot nH_2O$, которые можно рассматривать как продукты замещения молекулой воды одного хлора в соединениях $Me_2[W_3Cl_8]$. Эти образованные от полимеризованного WCl_2 многоядерные соединения, возможно, аналогичны соответствующим производным Mo(II).

Хлорокомплексы W(III) относятся к типу $Me_3[W_2Cl_9]$. Ион $[W_2Cl_9]^{3-}$, по-видимому, устойчив в водном растворе. Очевидно, это тоже многоядерное соединение, получаемое от димерной формы WCl_3. Известна также бромосоль состава $K_3[W_2Br_9]$. Цианои родано-комплексы W(III) пока с достоверностью не известны.

От W(IV) и W(V) производятся характерные октоцианиды $Me_4[W(CN_8)]$ и $Me_3[W(CN)_8]$, а также некоторые другие ацидокомплексы.

То, что уже было сказано относительно необходимости дальнейших работ по выяснению координационной структуры соединений молибдена, в полной мере относится и к вольфраму.

Для хрома, молибдена и вольфрама необходимо отметить существование очень интересных летучих гексакарбонилов $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$. Эти соединения являются типичными представителями весьма важного, но пока еще недостаточно изученного класса соединений. Кроме указанных трех соединений, к этому классу относятся также тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$, пентакарбонилы железа, рутения и осмия, а также полимерные карбонилы типа $[Co(CO)_4]_2$, $[Rh(CO)_4]_2$, $[Ir(CO)_4]_2$, $Fe_2(CO)_9$ и др. Известны также различные производные карбонилов, например, $Fe(CO)_4X_2$ (где X — галоген), $H_2[Fe(CO)_4]$, нитрозилкарбонилы и т. п.

Вопросы структуры этих соединений и природы связи между металлом и молекулами окиси углерода (а также окиси азота) являются предметом многочисленных исследований и еще не могут считаться окончательно разрешенными. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина [61] в своей монографии рассматривали некоторые относящиеся к этому классу соединения как обычно валентные. Большая часть химиков, работающих с комплексными карбонилами и их производными, трактует их в свете теории Сиджвика и принимает, что каждая присоединяющаяся к атому металла молекула CO доставляет ему два дополнительных внешних электрона. В ряде случаев к атому металла присоединяется столько молекул CO, чтобы эффективный атомный номер центрального атома стал равен атомному номеру следующего за ним инертного газа. Таково как раз положение в случае гексакарбонилов Cr, Mo и W, а также в случае никеля. Такая формальная трактовка удобна для классификации простейших карбонилов и даже является полезной рабочей гипотезой, но она никак

не может охватить и удовлетворительным образом объяснить ряд свойств соединений этой группы.

Примером современного подхода к проблеме природы связи в карбонилах типа $Me(CO)_6$ могут служить работы Л. Джонса [62]. Этот автор в соответствии с основными идеями теории поля лигандов полагает, что шесть молекул окиси углерода, присоединяясь к центральному атому по вершинам октаэдра, расщепляют пятикратно вырожденные d-орбиты металла на d_ε-орбиты уровня t_{2g} (d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}) и d_γ-орбиты (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$).

В связи с большей прочностью d_ε-орбит шесть внешних d-электронов металла занимают эти орбиты. Каждая из молекул CO, образуя сильную σ-связь, доставляет центральному атому пару электронов, что приводит к накоплению на нем высокого отрицательного заряда. Это обстоятельство, в свою очередь, способствует тенденции атома металла к образованию дативных π-связей за счет смещения электронных пар d_ε- на π*-орбиты молекул CO. За счет некоторых допущений оказывается возможным подойти к сравнению вычисленных и наблюденных значений некоторых инфракрасных частот для $Mo(CO)_6$ *.

Б. Ф. Ормонт [63] указал, что наряду с карбонилами металлов должны существовать аналогичные соединения незаряженных атомов металла с молекулами цианидов щелочных металлов. Он предложил для подобных соединений название цианилы. Пример такого цианила — соединение состава $K_4[Ni(CN)_4]$, существование которого удалось подтвердить опытным путем.

Как карбонилы и нитрозилы, так и цианилы заслуживают дальнейшего углубленного изучения.

О производных урана см. стр. 571.

VII группа

Подгруппа галогенов. Элементы подгруппы галогенов в любых состояниях окисления являются слабовыраженными комплексообразователями. Однократно-отрицательные ионы галогенов по своей электронной структуре являются аналогами инертных газов и по своей способности к комплексообразованию примыкают к ним наряду с щелочными металлами.

Подобно ионам щелочных металлов ионы галогенов могут давать малопрочные комплексные ионы за счет координации молекул воды. Судя по величинам значений теплот гидратации, эта способность становится все более слабо выраженной по мере роста радиуса аниона (табл. 57).

* Ср. главу VIII.

Кроме того, ионы галогенов способны присоединять молекулы галогенов, образуя полигалогениды за счет участия поляризационных и обменных сил (ср. стр. 290).

Как уже упоминалось, эта способность является минимальной у иона F^- и максимальной у иона I^-. То, что способность фигурировать в виде центрального иона, будучи малой по абсолютной величине, нарастает с увеличением атомного веса, вытекает и из существования также упоминавшихся уже тетрахлороиодиатов и аналогичных производных одновалентного иода.

Таблица 57

Теплоты гидратации некоторых анионов

Анион	Теплота гидратации, по Яцимирскому, *ккал*	Теплота гидратации, по Мищенко, *ккал*
F^-	112	113
OH^-	116	95
Cl^-	79	79
Br^-	74	72
I^-	62	63

Подгруппа марганца. Элементы побочной подгруппы и, в частности, марганец и рений и в данном случае являются гораздо более резко выраженными комплексообразователями, чем галогены.

Для марганца известны комплексы, производящиеся от семи,- шести-, четырех-, трех-, двух-и одновалентного элемента.

От Mn(VII) и Mn(VI) производятся перманганаты и манганаты, которые, подобно перхлоратам, обычно не рассматриваются как комплексы, но, несомненно, относятся к ним с более широкой точки зрения. Для Mn(IV) описаны комплексный иодат состава $K_2Mn(IO_3)_6$, а также фторид $K_2MnF_6 \cdot H_2O$ и хлорид K_2MnCl_6. Эти соединения весьма нестойки.

Комплексных производных Mn(III) довольно много. Так, известны двойные оксалаты состава $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, двойные фториды состава K_2MnF_5, соответствующие хлориды, двойные сульфаты, фосфаты и производные некоторых оксикислот. Кроме того, синтезированы комплексные цианиды состава $K_3[Mn(CN)_6]$, а также ацетилацетонат $Mn(C_5H_7O_2)_3$. От Mn(II) производятся многочисленные кристаллогидраты, продукты присоединения с молекулами спиртов, двойные сульфаты типа $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, двойные оксалаты $K_2[Mn(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, цианиды типа $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $K[Mn(CN)_3]$, а также относительно нестойкие аммиакаты и продукты сочетания с этилендиамином.

Наконец, для Mn(I) известны комплексные цианиды состава $K_5[Mn(CN)_6]$. По-видимому, только в цианидах связь между центральным атомом и координированными группами является в значительной мере ковалентной.

Для рения также известны многочисленные комплексы, производящиеся от разных ступеней окисления металла и, в общем, характеризующиеся большей прочностью, чем соответствующие производные марганца.

Перренаты типа $K[ReO_4]$ весьма устойчивы как по отношению к нагреванию, так и по отношению к восстановителям.

Комплексы Re(VI) еще мало изучены. Для Re(V) известны двойные оксихлориды состава $Me_2[ReOCl_5]$, а также оксицианиды и аммиакаты $[Re(NH_3)_6]Cl_5$.

Для Re(IV) синтезированы двойные галогениды типа $Me_2[ReCl_6]$, а также комплексные соединения с этилендиамином. Для Re(III) известны как комплексы типа двойных солей (например, $Me[ReCl_4]$), так и довольно устойчивые аммиакаты типа $[Re(NH_3)_6]Cl_3$.

Для производных Re(II) В. Г. Тронев и С. М. Бондин [64] допускают наличие плоскостной конфигурации [аналогия с производными Pt(II)].

Эти интересные работы требуют дальнейшего подтверждения.

Л. Малатеста [65], развивая работы Чатта и его сотрудников, недавно синтезировал гидридокомплексы рения состава $ReH_3\{P(C_6H_5)_3\}_2$ и $ReH_3\{P(C_6H_5)_3\}_4$. В то же время ему удалось также получить (даже в двух модификациях) соединение состава $IrH_3\{P(C_6H_5)_3\}_3$. Автор допускает, что полученные им модификации производного иридия являются геометрическими изомерами. Химические свойства этих соединений согласуются с представлением о том, что входящий в их состав водород ведет себя как аналог галогенов.

За последние годы получено уже довольно много комплексов технеция (элемент 43). По своим свойствам производные технеция ближе к соединениям нижестоящего рения нежели вышестоящего марганца.

* * *

О комплексных соединениях элементов VIII группы мы здесь не будем говорить, так как они служили нам иллюстративным материалом в предыдущих главах.

Сравнительный же очерк способности к комплексообразованию отдельных представителей VIII группы может быть предметом особой главы. Для нас сейчас существенно прежде всего то, что элементы этой группы являются чрезвычайно резко выраженными комплексообразователями.

Подводя некоторые итоги, мы можем сказать, что хотя использованный нами статистический подход к оценке способности к комплексообразованию является, разумеется, условным, все же представляется возможным сделать следующие выводы.

1. Минимум способности к комплексообразованию совпадает с положением элементов в «нулевой» группе и непосредственно примыкающих к ней главных подгрупп VII и I групп (наиболее стабильные электронные оболочки).

2. Максимум способности к комплексообразованию совпадает с нахождением элементов в VIII группе. Сюда же относятся элементы вставных декад, примыкающие к VIII группе (лабильные электронные оболочки с незаполненными *d*-ячейками). Прежде всего это относится к меди, серебру и золоту, которые Д. И. Менделеев считал соседями никеля, палладия и платины, а затем к элементам подгруппы цинка и к побочной подгруппе VII группы.

3. В больших периодах способность к комплексообразованию оказывается наименьшей по краям и примерно максимальной в центре.

4. Такое же положение в основном характерно и для малых периодов (Li ⟶ Ne и Na ⟶ Ar). Точная локализация положения максимума вряд ли возможна на основе данного подхода.

Как уже упоминалось выше, в первой вставной декаде устойчивость комплексов с целым рядом лигандов, сочетающихся с металлом посредством атомов азота или кислорода, как правило, имеет максимум при Cu^{2+}. Эта последовательность (ряд Эрвинга — Вилльямса) характерна для ионов в состоянии окисления +2.

Можно было бы полагать, что по аналогии в следующих вставных декадах максимум устойчивости комплексов с теми же лигандами совпадет с Ag^{2+} и Au^{2+}. Однако проверить это предположение пока трудно как из-за практического отсутствия производных Au(II), так и из-за недостатка данных по устойчивости производных Ag(II). Во второй вставной декаде сколько-нибудь устойчивые в водном растворе ионы в состоянии окисления +2 могут быть у молибдена, технеция, рутения, родия, палладия, серебра и кадмия. Из всех перечисленных элементов двухвалентное состояние наиболее характерно для палладия и кадмия. У этих двух элементов и можно ждать наибольшего разнообразия координированных лигандов, а по устойчивости комплексы Pd(II), несомненно, должны превосходить комплексы Cd(II). Относительно третьей вставной декады можно полагать, что, как правило, все входящие в нее элементы должны при прочих равных условиях давать более прочные комплексы, чем их вышестоящие аналоги.

5. «Вертикальная» закономерность в пределах главных подгрупп сводится к тому, что способность функционировать в качестве центрального иона связана с некоторой оптимальной областью значений силы ионного поля $\left(\frac{ne}{r^2}\right)$. Очень малые значения этой величины $\left(\frac{ne}{r^2} < 1\right)$ резко снижают тенденцию к комплексообразованию. Очень большие значения этой величины $\left(\frac{ne}{r^2} \geqslant 10\text{—}15\right)$ способствуют увеличению прочности комплексов с некоторыми определенными лигандами, но зато снижают разнообразие возможных лигандов.

Можно сказать, что если связь между центральным атомом и лигандами в основном определяется электростатическими факторами, то, как правило, в главных подгруппах способность к комплексообразованию должна падать с увеличением атомного веса элементов, т. е. уменьшаться сверху вниз. Если во взаимодействии центрального

атома с координированными лигандами существенную роль играют неэлектростатические факторы (ковалентность, π-связи и т. п.), то в соответствии со значениями энергии ионизации центральных атомов должно скорее иметь место обратное явление, т. е. увеличение способности к комплексообразованию в направлении сверху вниз.

Первый случай характерен для главных подгрупп I и II групп периодической системы. Правда, как мы уже видели при рассмотрении II группы с некоторыми высокозаряженными лигандами, во II группе наблюдается максимум стабильности комплексов у производных кальция.

Аналогичное положение имеет место в III группе периодической системы с учетом лантанидов.

Выше уже было отмечено, что, например, для этилендиаминтетраацетатных комплексов имеет место повышение устойчивости при переходе от алюминия к скандию (возможно, что это эффект изменения характера электронной оболочки) с последующим уменьшением устойчивости при переходе к аналогам скандия — иттрию и лантану (возможно эффект увеличения радиуса) и новое постепенное возрастание устойчивости в ряду лантанидов (эффект лантанидного сжатия).

Второй случай характерен для главных подгрупп VII, VI, V и IV групп, а также для «нулевой» группы.

В отношении элементов побочных подгрупп вертикальная закономерность выражена менее отчетливо. В самой общей форме можно пока сказать, что в ряде этих подгрупп наблюдается тенденция к увеличению способности к комплексообразованию с ростом атомного веса (Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Mn, Tc, Re). Все же, как указывалось при рассмотрении соответствующих подгрупп, расположение элементов в определенной последовательности может быть неодинаковым при сравнении устойчивости комплексов с различающимися по природе лигандами.

Оценка способности к комплексообразованию по величине разнообразия лигандов, которые могут быть координированы атомом данного элемента в определенном состоянии окисления, разумеется, являются только несовершенным, первым приближением. Уже сейчас мы, где это возможно, стараемся использовать количественные характеристики стабильности сходственно построенных комплексов разных элементов в водном и неводных растворах и прежде всего константы нестойкости или устойчивости; при этом имеются в виду как «общие» константы, так и константы, отвечающие отдельным ступеням вторичной диссоциации или образования комплексов.

На основе накопления таких данных для возможно большего числа разнообразных производных любого элемента во всех характерных для него состояниях окисления можно будет со значительно большей степенью строгости сравнивать «тенденции к комплексообразованию» и пытаться объяснять эмпирически наблюденные закономерности.

Огромное значение закона Д. И. Менделеева состоит в том, что он не только дал основу рациональной классификации химических элементов и их соединений, но что он явился и до сих пор является важным орудием научного исследования. Разумеется, это должно относиться и к области комплексных соединений.

Действительно, периодический закон позволяет делать многочисленные предсказания качественного, а иногда и полуколичественного характера. Можно привести несколько примеров. Если какой-либо элемент в определенном состоянии окисления способен образовывать комплексные соединения определенного типа с теми или иными лигандами, то следует ожидать возможности существования подобных соединений и у его ближайших аналогов по периодической системе. Зная основные закономерности изменения тенденции к комплексообразованию в пределах данной подгруппы, можно качественно (а иногда и почти количественно) предсказывать характер изменения разнообразных свойств комплексного соединения данного состава в зависимости от величины атомного веса (атомного порядкового числа) элемента, играющего роль центрального атома.

Так, мы знаем, что щелочноземельные металлы дают характерные комплексы с *о*-фенантролином (стр. 50). Уже указывалось (стр. 562), что аналогичное производное должно существовать и для радия. Кстати, здесь можно упомянуть, что Б. П. Никольскому, А. М. Трофимову и Н. Б. Высокоостровской [66] недавно удалось методом ионного обмена констатировать существование радиевого производного этилендиаминтетрауксусной кислоты в форме аниона $[RaZ]^{2-}$. Показатель константы нестойкости комплекса радия оказался равным 7, 12, в то время как для соответствующего комплекса бария pK, по Шварценбаху [67], равен 7,76. В данном случае преобладающее значение электростатических факторов комплексообразования позволяет понять, что значения pK приблизительно обратно пропорциональны значениям радиусов ионов Ba^{2+} и Ra^{2+}.

Наряду с этим можно ожидать также существования фенантролиновых производных магния. Возможно, что в этих комплексах к. ч. магния будет равно не 8, а 6.

Учитывая значительную степень аналогии таллия и индия, можно ожидать существования фенантролиновых комплексов и для In(III).

Большая степень аналогии кобальта, родия и иридия позволяет предвидеть, что у Rh(III) и Ir(III) должны существовать все основные формы комплексов, известные для Co(III), причем устойчивость, а также инертность этих комплексов должны возрастать в ряду Co(III) < Rh(III) < Ir(III).

Близкая аналогия свойств платины и палладия в свое время позволила автору этих строк наметить правильный путь для синтеза геометрических изомеров аммиакатов Pd(II). К этому можно добавить, что наличие у одного из элементов данной подгруппы явно выраженной способности к образованию плоско конфигурированных

комплексов заставляет полагать, что подобные формы должны быть осуществимы и для остальных членов данной подгруппы. Так, плоскостная конфигурация комплексов Pt(II) и явление *транс*-влияния координированных групп воспроизводятся у комплексов Pd(II), а также у *некоторых* комплексов Ni(II).

При этом ригидность плоскостной конфигурации, а также устойчивость и инертность соответствующих комплексов, как правило, падает в ряду Pt(II) > Pd(II) > Ni(II).

Наоборот, склонность к проявлению более высокого к. ч. чем 4 наиболее характерна для Ni(II), менее характерна для Pd(II) и меньше всего свойственна Pt(II) (ср. стр. 231 и сл.).

Приведем также два примера возможности приближенной оценки значений констант нестойкости.

В литературе можно найти значения констант нестойкости этилендиаминовых комплексов, образованных элементами первой вставной декады в состоянии окисления +2. Кроме того, имеются некоторые данные и для пропилендиаминовых комплексов, но отсутствуют значения констант для ионов $[CoPn_2]^{2+}$ и $[FePn_2]^{2+}$. Учитывая очень большую близость свойств лигандов, мы можем со значительной степенью уверенности оценить значения констант упомянутых пока не исследованных комплексов Co(II) и Fe(II).

Так, если использовать общие константы нестойкости ионов типа $[MeEn_2]^{2+}$, то значения pK для ионов $[CuEn_2]^{2+}$, $[NiEn_2]^{2+}$ и $[CoEn_2]^{2+}$ соответственно равны 20,1; 14,06 и 10,72. Для пропилендиаминовых комплексов меди и никеля соответственно имеем 19,66 и 13,71. Разность pK для этилендиаминовых комплексов меди и кобальта равна 20,1—10,7 = 9,4, а для пары никель — кобальт 14,1—10,7 = 3,4. Считая, что эти значения разности должны быть приложимы и к пропилендиаминовым комплексам, находим, что pK для $[CoPn_2]^{2+}$ должен быть равен 10,3 (как, исходя из $[CuEn_2]^{2+}$, так и из $[NiEn_2]^{2+}$). Для $[FePn_2]^{2+}$ мы соответственно получаем значение pK = 7,1.

Подобного рода оценочные подсчеты «ограниченного радиуса действия» можно сделать и в ряде других случаев.

Больший интерес представляют экстра- и интерполяционные оценочные расчеты, связанные с переходом от первой вставной декады ко второй и третьей.

Располагая значениями pK для $[NiEn_2]^{2+}$ и $[PtEn_2]^{2+}$, можно попытаться оценить значение pK, для $[PdEn_2]^{2+}$. Для этого нужно найти подходящий параметр, с которым можно было бы связать значения pK. Если в качестве такого параметра взять порядковые номера элементов, то, исходя из того, что разность порядковых номеров Pt и Ni равна 50, а Δ pK = 22,5, для $[PdEn_2]^{2+}$ вычисляется значение pK = 22,3. Если же вместо порядковых номеров взять значения энергии ионизации, отвечающие переходу нейтрального атома в положительный ион с зарядом +2, то для pK этилендиаминового комплекса палладия вычисляется значение 26,15 в то время, как по экспериментальным данным Меллора и Мэйли [1] pK = 26,9.

В литературе уже неоднократно были указания на существование соответствия между энергией ионизации металла и прочностью образуемого комплекса в тех случаях, когда связь имеет в основном ковалентный характер.

Учитывая свойства рассматриваемой подгруппы элементов, наличие корреляции между значениями энергии ионизации и pK представляется естественным. Все же степень совпадения рассчитанного и экспериментально найденных значений pK для $[PdEn_2]^{2+}$ является удивительной. Вместо интерполяции pK комплекса палладия можно найти значение pK комплекса платины, исходя из данных для соединений никеля и палладия.

Действительно, разность энергии ионизации для палладия и никеля равна 56 *ккал* (стр. 308), а для платины и палладия соответственно 48. Величина Δ pK для комплексов палладия и никеля равна 12,84. Принимая, что разность энергии ионизации платины и палладия приблизительно равна 48 *кал*, имеем соотношение 56 : 48 = = 12,84 : x, откуда x = 10,94, а pK комплекса платины вычисляется равным 26,90 + 10,84 = 37,84. Экспериментальное значение, найденное в нашей лаборатории, равно 36,5.

Учитывая удовлетворительное совпадение вычисленных и экспериментальных данных, можно далее, располагая значениями pK для этилендиаминовых и аммиачных комплексов платины, оценить значение pK для $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. ΔpK для общих констант ионов $[PtEn_2]^{2+}$ и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ равна 36,5—35,3 = 1,2. Это условная величина, поскольку общие константы этилендиаминовых и аммиачных комплексов вычисляются по уравнениям, в которых лиганд входит в выражение константы во второй степени (для этилендиаминового) и в четвертой степени (для аммиачного) комплекса.

Тем самым значение pK для $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ должно быть относительно близко к 26,9 — 1,2 = 25,7.

Разумеется, к подобного рода подсчетам надо подходить с осторожностью. Однако их результаты должны быть тем ближе к истине, чем теснее черты аналогии между соответствующими элементами и чем правильнее выбраны параметры свойств для сравнения.

Приведенные в этой главе данные при всей их приближенности не оставляют сомнения в том, что и применительно к координационной химии использование идейного наследия Д. И. Менделеева в дальнейших работах должно принести важные и ценные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

ВВЕДЕНИЕ

1. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
2. В. А. Кистяковский, Z. phys. Chem., 6, 97 (1890).
3. Л. А. Чугаев, Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии, Новые идеи в химии, сб. I, Петербург, 1914.
4. Ф. Файгль, Капельный анализ, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1933.
5. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
6. Я. А. Фиалков, Усп. хим., 17, 486 (1948).
7. О. Е. Звягинцев, ЖПХ, 20, 206 (1947).
8. F. Hein, Chemische Koordinationslehre, Leipzig, 1950.
9. Д. Бэйлар, Химия координационных соединений, ИЛ, 1960.
10. A. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York, 1952.
11. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958.
12. Ж. П. Матье, Усп. хим., 8 и 9 (1940).
13. Б. Ф. Ормонт, Химия и строение молекул, Госхимиздат, 1954, стр. 190; ЖНХ, 1, 664, 678 (1956); 2, 1977 (1957).
14. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, 1955.
15. L. G. Sillen, Acta chem. scand., 8, 299 (1954).
16. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 3, 1877.
17. Н. С. Курнаков, Труды по химии комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
18. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1954.
19. I. W. Reppe, Acetylen Chemistry, New York, 1949.
20. J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
21. А. Л. Клебанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2 (1935).
22. K. Ziegler u. a., Z. angew. Chem., 67, 541 (1955).
23. G. Natta, Atti Acad. Linc., 4, 61 (1955).
24. М. А. Азизов, О некоторых комплексных соединениях биологически-активных веществ с микроэлементами, Узмедгиз, 1958, стр. 3.
25. W. C. Zeise, Pogg. Ann., 9, 632 (1827).
26. K. Birnbaum. Ann., 145, 67 (1869).
27. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. Сектора платины, 14, 77 (1937).
28. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, 1945.
29. J. Chatt, J. Chem. Soc., 1949, 3340.
30. E. O. Fischer, H. P. Fritz, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 1, New York, 1959, p. 55.

31. R. Nast, Chem. Soc. Special Publication, № 13, 103 (1959).
32. А. Н. Несмеянов, Е. Г. Перевалова, Усп. хим., 27, 3 (1958).
33. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Progr. Inorg. Chem., 1, 1 (1959).
34. W. Moffit, J. Am. Chem. Soc., 76, 3386 (1954).
35. W. Hieber, FIAT Rev. German Sci., 1939—1946; Inorg. Chem. II, 108 (1948).
36. W. Jacob, Theory and Structure of Complex Compounds, Proceedings of the Symposium at Wroclaw, 1964, p. 333.
37. А. Херд, Введение в химию гидридов, ИЛ, 1955.

ГЛАВА I

1. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952).
2. G. Urbain, A. Senechal, Introduction à la chimie des complexes, Paris, 1913.
3. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951.
4. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, Радиохимия, 1, 91 (1959).
5. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. 1, Изд. АН СССР, 1954, стр. 556.
6. А. М. Трофимов, Л. Н. Степанова, Радиохимия, 1, 403 (1959).
7. А. А. Гринберг, А. М. Трофимов, Л. Н. Степанова, Радиохимия, 2, 78 (1960).
8. Я. Бьеррум, Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, 1961.
9. Rogers, Reynolds, J. Am. Chem. Soc., 71, 2081 (1949).
10. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексиых соединений в растворах, Киев, 1955.
11. А. К. Бабко, К. Е. Клейнер, ЖОХ, 17, 1259 (1947).
12. И. В. Тананаев, Изв. СФХА, 20, 277 (1950); И. В. Тананаев, М. А. Глушкова, Г. Б. Сейфер, сб. «Химия редких элементов», вып. 1, 1954, стр. 58.
13. Н. С. Курнаков, С. И. Перельмутер, Ф. П. Канов, ЖРФХО, 48, 1658 (1916).
14. М. А. Порай-Кошиц, Рентгенографическое исследование структуры тетраиитропалладита калия, Изд. АН СССР, 1948.
15. D. Hodgkin, см. П. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 906.
16. М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, 2, 2 (1961).
17. Я. Бьеррум, loc. cit.
18. В. Г. Тронев, М. Е. Шумилина, ДАН СССР, 101, 499 (1955).
19. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ЖПХ, 22, 1053 (1949).
20. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, ЖНХ, 3, 1315 (1958).
21. W. Biltz, Z. anorg. Chem., 83, 181 (1913); также Clark, Quick, Harkins, J. Am. Chem. Soc., 43, 2488, 2496 (1920).
22. И. И. Черняев, В. С. Орлова, ЖНХ, 6, 1272 (1961).
23. И. И. Черняев, Н. Т. Кузнецов, ЖПХ, 6, 71 (1961).
24. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. В. Сибирская, ЖНХ, 6, 90 (1961).
25. A. B. Lamb, V. Yngve, J. Am. Chem. Soc., 43, 2360 (1921).
26. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951, стр. 150 и сл., см. также Stability Gonstants, 2ed., London, 1957—58.
27. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 7, 52 (1929).
28. W. G. Waggener, J. A. Mattern, G. H. Cartledge, J. Am. Chem. Soc., 81, 2958 (1959).
29. А. Г. Елицур, Изв. Сектора платины, 22, 149 (1948).
30. Л. А. Чугаев, Ber., 35, 3912 (1902).

31. T. Zerewitinoff, Ber., 45, № 2, 2384 (1912).
32. A. B. Lamb, J. W. Marden, J. Am. Chem. Soc., 33, 1910 (1911).
33. S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem., 5, 189 (1894).
34. W. Gibbs, Proc. Am. Acad., 10, I, 7 (1875).
35. P. Pfeiffer, Ber., 37, 4255 (1904); Liebigs Ann., 342, 283 (1905); Z. anorg. Chem., 56, 261, 279 (1908); 58, 228, 272, 297, 317 (1908).

ГЛАВА II

1. T. Graham, Elements of Chemistry, London, 1837; см. также лит. к Введению [9].
2. M. K. Hofmann, Ann., 78, 253 (1851).
3. S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem., 33, 489 (1886).
4. C. W. Blomstrand, Ber., 4, 40 (1871); Chemie der Jetztzeit, Heidelberg, 1869; S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem., 41, 429 (1890).
5. O. L. Erdmann, J. prakt. Chem., 97, 412 (1866).
6. A. Werner, A. Miolati, Z. phys. Chem., 12, 48 (1893); 14, 510 (1894).
7. А. Д. Троицкая, Изв. КХТИ, 53 (1951).
8. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН СССР, 23, 912 (1939); А. Е. Полесицкий, Doklady, 24, 540 (1939).
9. Ф. Я. Кульба, ЖПХ, 23, 339 (1950).
10. F. Ephraim, Ber., 51, 644 (1918); 53, 548 (1920).
11. W. Jacob, Rocz. Chem., 26, 492 (1952).
12. Л. А. Чугаев, М. С. Сканави-Григорьева, Изв. Ин-та платины, 1, 14 (1920).
13. H. B. Jonassen, N. L. Cull, J. Am. Chem. Soc., 71, 4097 (1949); H. B. Jonassen, B. E. Douglas, ibid., 4094 (1949); F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 70, 2634 (1948).
14. F. P. Dwyer, F. Lions, J. Am. Chem. Soc., 72, 1545 (1950).
15. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 6, 55 (1928).
16. J. Am. Chem. Soc., 82, 5523 (1960).
17. A. Stock, Z. anorg. Chem., 321, 373 (1919).

ГЛАВА III

1. S. H. C. Briggs, J. Chem. Soc., 1929, 685.
2. S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem., 5, 168 (1894); 19, 148 (1899).
3. W. Breuel, K. Gleu, Z. anal. Chem., 237, 326, 335 (1938).
4. Н. К. Пшеницын, Г. А. Некрасова, Изв. Сектора платины, 30, 159 (1955).
5. S. Anderson, F. Basolo, J. Chem. Soc., 1960, 82, 4423 (1960).
6. I. C. Bailar, L. F. Heneghan, J. Am. Chem. Soc., 75, 1840 (1953).
7. А. А. Гринберг, Л. В. Врублевская, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 40, 1957, стр. 16.
8. И. И. Черняев, О. Н. Адрианова, Изв. Сектора платины, 23, 9 (1949); 24, 79 (1949).
9. А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН СССР, 75, № 5, 693 (1950).
10. F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 70, 2634 (1948).
11. J. Selbin, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 82, 1524 (1960).
12. А. П. Смирнов, Helv. chim. acta, 3, 177 (1920).
13. F. Dwyer, F. Garvan, A. Shulman, J. Am. Chem. Soc., 81, 290 (1959).
14. F. Dwyer, A. M. Sargeson, J. Am. Chem. Soc., 81, 5272 (1959).
15. H. B. Jonassen, J. C. Bailar, E. H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 70, 756 (1948).
16. J. E. Bennett, J. Am. Chem. Soc., 81, 246 (1959).
17. F. Basolo, Yun Ti Chen, R. K. Murmann, J. Am. Chem. Soc., 76, 956 (1954).

18. E. J. Corey, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 81, 2620 (1959).
19. J. Meisenheimer u. a., Ann., 438, 217 (1924).
20. Цит. по Дж. Бэйлар, Химия координационных соединений, ИЛ, 1960, стр. 269.
21. J. R. Kuebler, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 74, 3535 (1952).
22. P. Pfeiffer, K. Quehl, Ber., 64, 2667 (1951).
23. F. P. Dwyer, E. S. Gyarfas, M. F. O'Dwyer, Nature, 167, 1036 (1951).
24. R. C. Brasted, . Diss., Illinois, 1942.
25. V. Landis, Diss., USA, 1956.
26. R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura, J. Chem. Soc., Japan, 56, 1335 (1935).
27. H. Krebs u. a., Z. anorg. Chem., 287, 98 (1956).
28. W. Kuhn, Naturwiss., 18, 183 (1930).
29. A. Cotton, Ann. Chim. Phys, 7, 8 (1896).
30. И. И. Черняев, loc. cit.
31. М. В. Волькенштейн, Усп. хим., 1089, 1252 (1940).
32. I. Lifschitz, Z. phys. Chem., 105, 27 (1923); 114, 485 (1925).
33. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины, 9, 55 (1932).
34. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 381 (1941).
35. H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 1932, 1895.
36. P. C. Ray, N. Dutt, J. Ind. Chem. Soc., 20, 81 (1943).
37. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Химтеорет, 1936, стр. 356.
38. M. Jaeger, Rec. trav. chim., 38, 196 (1919).
39. M. Delepine, R. Charonnat, Bull. Soc. franç. mineral., 53, 73 (1930); M. Delepine, Bull. Soc. chim. [57], 1, 1256 (1934).
40. J. P. Mathieu, Compt. rend., 199, 278 (1934); 201, 1183 (1935); Bull. Soc. chim. France, 3, 476 (1936); 4, 687 (1937).
41. J. Bailar, W. Auten, J. Am. Chem. Soc., 56, 777 (1934).
42. См. F. Basolo, Chem. Rev., 52, 515 (1953).
43. A. Werner, Ber., 40, 262 (1907).
44. S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem., (2), 41, 440 (1890); ср. A. Werner, Z. anorg. Chem., 14, 28 (1897); Ber., 40, 2225 (1907).
45. A. Werner, Ber., 40, 789 (1907).
46. A. Werner, Ber., 34, 1720 (1907); Liebigs Ann., 386, 1 (1911).
47. A. Werner, Liebigs Ann., 386, 1 (1911).
48. A. Werner, Liebigs Ann., 386, 65 (1911); V. Tomas, J. Chem. Soc., 1923, 123, 617.
49. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 8, 55 (1931).
50. А. А. Гринберг, А. И. Доброборская, ЖНХ, 1, 42 (1956).
51. I. Gros, Liebigs Ann., 27, 241 (1938).
52. И. И. Черняев, Изв. Сектора платины, 16, 13 (1939).
53. И. И. Черняев, Усп. хим., 16, 391 (1947).
54. Г. Б. Бокий, Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 10, 1954, стр. 84.
55. А. А. Гринберг, З. А. Разумова, А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, 253 (1946).
56. H. Irving, J. Chem. Soc., 1956, 2879.
57. E. L. King, R. R. Walters, J. Am. Chem. Soc., 74, 4417 (1952).
58. V. Carassiti, R. Martelli, Ann. chim. (Roma), 46, 1229 (1956).
59. H. F. Holtzclaw, J. Am. Chem. Soc., 73, 1821 (1951); 75, 3053 (1953).
60. Е. А. Максимюк, Г. С. Гинзбург, ЖОХ, 26, 1572 (1956).
61. Г. Б. Бокий, Вестн. МГУ, 11, 155 (1948).
62. М. М. Якшин, Изв. Сектора платины, 21, 146 (1948).

ГЛАВА IV

1. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. 1, Изд. АН СССР, 1954.
2. Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, Москва, 1906, стр. 105.
3. J. Nakatsuka, H. Iinuma, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 48 (1936).
4. R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, 56, 1335 (1935).
5. R. Tsuchida, M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 83 (1937).
6. F. P. Dwyer, R. S. Nyholm, J. Proc. Roy. Soc., 78, 266 (1946).
7. A. Nakahara, R. Tsuchida, J. Am. Chem. Soc., 76, 3103 (1954).
8. А. В. Аблов, ДАН СССР, 6, 1019 (1954).
9. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1954, стр. 77.
10. В. В. Лебединский, И. А. Федоров, Изв. Сектора платины, 15, 27 (1938); 17, 81 (1940); 18, 23, 31 (1941); 21, 157 (1948).
11. В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая, Изв. Сектора платины, 12, 67 (1935); 17, 91 (1940).
12. В. В. Лебединский, С. Ф. Силин, Изв. Сектора платины, 14, 33 (1937).
13. И. И. Черняев, Н. Н. Красовская, ЖНХ, 4, 1012 (1959).
14. И. И. Черняев, О. Н. Адрианова, Изв. Сектора платины, 23, 10 (1949).
15. S. Shibata, R. Maruki, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 41, 2 (1917).
16. Y. Tanito, Y. Saito, H. Kuroya, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 188, 238 (1952); 26, 420 (1953).
17. Riesenfeld, Klement, Z. anorg. Chem., 124, 1 (1922).
18. S. Shibata, R. Maruki, loc. cit.
19. W. Thomas, J. Chem. Soc., 1922, 121, 2069; 1923, 123, 617.
20. A. F. Wells, Z. Krist., 95A, 74 (1936).
21. Э. А. Гилинская, Вестн. МГУ, № 5, 133 (1953).
22. Г. Б. Бокий, Э. А. Гилинская, ДАН СССР, 88, 461 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 238 (1953).
23. Y. Takeushi, Y. Saito, Bull. Soc. Chim. Japan, 30, 319 (1957).
24. В. В. Лебединский, Е. В. Шендерецкая, Изв. Сектора платины, 21, 164 (1946).
25. M. Delepine, Compt. rend., 175, 1075, 1211, 1409 (1922).
26. M. Delepine, Bull., 45—46, 238 (1929).
27. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, Изв. Сектора платины, 23, 40 (1949); 25, 35 (1950); 31, 5 (1955).
28. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН СССР, 17, 23 (1937).
29. В. В. Лебединский, Н. А. Балицкая, Изв. Сектора платины, 15, 13 (1938).
30. C. Duval, Compt. rend., 188, 176 (1929).
31. Б. В. Некрасов, Г. В. Зотов, ЖПХ, 14, 264 (1941).
32. L. Kolditz, H. Daunicht, Z. anorg. Chem., 302, 230 (1959).
33. И. В. Тананаев, Изв. Сектора платины, 21, 203 (1948).
34. И. И. Черняев, Л. А. Назарова, А. С. Миронова, ЖНХ, 6, 2444 (1961).
35. И. И. Черняев, А. В. Бобков, ЖНХ, 2253 (1964).
36. И. Г. Рысс, ЖОХ, 16, 331 (1946).
37. Н. К. Пшеницын, С. Е. Красиков, Изв. Ин-та платины, 11, 13 (1933).

ГЛАВА V

1. Л. А. Чугаев, Изв. Росс. ин-та прикл. химии, 1, 94 (1922).
2. Х. И. Гильденгершель, Г. А. Шагисултанова, ЖПХ, 26, 222 (1953).

3. А. А. Гринберг, ЖПХ, 26, 224 (1953).
4. В. В. Лебединский, В. А. Головня, Изв. Сектора платины, 20, 95 (1947).
5. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, 3, 1312 (1958).
6. J. Reiset, Ann. chim., [3], 11, 421 (1844).
7. Л. А. Чугаев, Изв. Ин-та платины, 2, 66 (1921).
8. G. Magnus, Ann. Phys., 14, 242 (1828).
9. Л. А. Чугаев, Н. А. Владимиров, Изв. Ин-та платины, 2, 86 (1921).
10. J. Reiset, Ann. chim. [3], 11, 128 (1844).
11. Л. А. Чугаев, С. С. Кильтынович, Изв. Ин-та платины, 2, 70 (1921).
12. H. D. K. Drew, H. J. Tress, J. Chem. Soc., 1935, 1212.
13. В. В. Лебединский, В. А. Головня, Изв. Сектора платины, 21, 32 (1948); 22, 168 (1948).
14. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Изв. Сектора платины, 26, 115 (1951).
15. Х. И. Гильденгершель, Е. П. Пантелеева, ДАН СССР, 140, 371 (1961).
16. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины, 9, 55 (1932).
17. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, 885 (1937).
18. Л. М. Волштейн, И. О. Володина, ДАН СССР, 131, 309 (1960).
19. А. В. Николаев, А. М. Рубинштейн, Изв. Сектора платины, 21, 126 (1948).
20. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, ОХН, 361 (1941).
21. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ДАН СССР, 149, 1328 (1963).
22. J. Chatt, R. G. Wilkins, J. Chem. Soc., 1952, 273, 4300; 1953, 70; 1956, 525.
23. Н. С. Курнаков, Труды по комплексным соединениям, Изд. АН СССР, 1963, стр. 14.
24. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 6, 122 (1928).
25. Л. А. Чугаев, В. В. Лебединский, Compt. rend., 161, 563 (1916).
26. В. В. Лебединский, В. А. Головня, Изв. Сектора платины, 16, 57 (1939); 18, 38 (1945); 21, 32 (1948); 22, 168 (1948).
27. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Изв. Сектора платины, 26, 115 (1951); В. А. Головня, Ни Цзя-Цзянь, ЖНХ, 6, 131 (1961).
28. Ю. Я. Харитонов, Ни Цзя-Цзянь, А. В. Бабаева, ЖНХ, 7, 997 (1962); 8, 34 (1963).
29. C. M. Harris, N. S. Stephenson, Chem. Ind., 426 (1957).
30. А. А. Гринберг, А. И. Стеценко, ЖНХ, 1, 2349 (1956).
31. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, Z. anorg. Chem., 187, 241 (1930).
32. G. Mair, H. Powell, L. Venanzi, Proc. Chem. Soc., 170 (1961).
33. J. Chatt, L. Duncanson, B. Shaw, Proc. Chem. Soc., 343 (1957).
34. С. М. Иергенсен, Изв. Ин-та платины, 11, 159 (1933).
35. H. Reihlen, K. T. Nestle, Liebigs Ann., 447, 211 (1926).
36. А. А. Гринберг, Z. anorg. Chem., 157, 299 (1926).
37. A. Hantzsh, Ber., 59, 2761 (1926).
38. Л. А. Чугаев, В. В. Лебединский, Compt. rend., 161, 563 (1915); Л. А. Чугаев, М. С. Сканави-Григорьева, Изв. Ин-та платины, 1, 14 (1920).
39. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 8, 93 (1931); Helv. chim. acta, 14, 455 (1931).
40. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem., 225, 97 (1935); 229, 225 (1936).
41. А. А. Гринберг, А. Д. Троицкая, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 17, 1950, стр. 15.

42. А. А. Гринберг, З. А. Разумова, А. Д. Троицкая, Изв. АН СССР, ОХН, 253 (1946).
43. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 4, 243 (1926).
44. W. H. Mills, T. H. H. Quibell, J. Chem. Soc., 1935, 839.
45. H. Reihlen, Ann., 489, 42 (1931); 519, 80 (1935); 520, 256 (1935).
46. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem., 241, 115 (1938).
47. А. А. Гринберг, А. И. Доброборская, Г. А. Шагисултанова, Изв. АН СССР, ОХН, 968 (1953).
48. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, А. И. Доброборская, ЖНХ, 7, 987 (1961).
49. A. K. Sundaram, E. B. Sandell, J. Am. Chem. Soc., 77, 855 (1955); А. А. Гринберг, Н. В. Киселева, ЖНХ, 3, 1804 (1956); C. M. Harris, S. E. Livingstone, I. H. Reece, Austral. J. Chem., 10, 282 (1957).
50. C. M. Harris, Diss., New South Wales, 1955; C. M. Harris, R. S. Nyholm, N. C. Stephenson, Nature, 177, 1127 (1956); J. Chem. Soc., 1956, 4375.
51. J. Chatt, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1939, 1622.
52. C. M. Harris, R. S. Nyholm, D. J. Philipps, J. Chem. Soc., 1960, 4379.
53. C. M. Harris, S. E. Livingstone, Rev. Pure a. Appl. Chem., 12, 16 (1962).
54. C. M. Harris, R. S. Nyholm, D. J. Philipps, loc. cit.
55. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ЖНХ, 7, 992 (1962).
56. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, 3 (1937).
57. В. И. Горемыкин, К. А. Гладышевская, Изв. Сектора платины, 17, 67 (1940).
58. М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцышкина, Изв. Сектора платины, 29, 19 (1955).
59. Л. А. Чугаев, Н. А. Владимиров, ЖРФХО, 52, 135 (1920).
60. И. И. Черняев, М. М. Якшин, Изв. Сектора платины, 17, 42 (1940).
61. K. A. Jensen, Z. anorg. Chem., 242, 87 (1939).
62. А. А. Гринберг, В. М. Шульман, С. И. Хорунженков, Изв. Ин-та платины, 12, 119 (1935).
63. F. A. Cotton, O. Faut, D. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83, 344 (1961).
64. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ, 19, 1645 (1949).
65. А. В. Бабаева, Н. И. Ушакова, Л. С. Сарбучева, ДАН СССР, 81, 833 (1951); Изв. Сектора платины, 27, 164 (1952); ЖНХ, 1, 212 (1956); ЖНХ, 3, 1534 (1958).
66. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 11, 95 (1933); А. А. Гринберг, В. М. Шульман, ДАН СССР, № 5, 215 (1933); см. также [62].
67. R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., 44, 2404 (1922).
68. F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1935, 1642.
69. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1957, стр. 205.
70. S. Sugden, J. Chem. Soc., 1932, 216.
71. K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem., 221, 11 (1939).
72. L. M. Venanzi, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 137 (1958).
73. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 82, 5771, 5779 (1960).
74. N. S. Gill, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1959, 3997.
75. J. Lifschitz, Z. phys. Chem., 105, 27 (1923).
76. R. G. Hayter, F. S. Humiec, J. Am. Chem. Soc., 87, 2004 (1962).
77. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1960, 1718.
78. W. Biltz, B. Fetkenheuer, Z. anorg. Chem., 89, 123 (1914).

79. М. А. Порай-Кошиц, Г. Н. Тищенко, Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений, Госхимиздат, 1956, стр. 98; J. D. Dunitz, Acta cryst., 10, 307 (1957).
80. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, 1948, стр. 333.
81. А. А. Гринберг, З. Е. Гольбрайх, ЖОХ, 11, 1039 (1941).
82. Н. А. Шлезингер, Исследования в области полиметиленбисиминокислот, Петроград, 1916.
83. Ян Гажо, ЖНХ, 3, 1164 (1958); Chem. Zvesti, 10, 612 (1956); 11, 143 (1957).
84. F. Hanic, Acta cryst., 11, 610 (1958).

ГЛАВА VI

1. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, стр. 314, 325, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
2. Л. А. Чугаев, В. Г. Хлопин, Изв. Ин-та платины, 5, 95 (1927).
3. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, Отд. ест. наук, 907 (1937).
4. H. Reihlen, K. T. Nestle, Liebigs Ann., 447, 211 (1926).
5. A. Werner, A. Gubser, Ber., 34, 1601 (1901).
6. N. Bjerrum, Ber., 39, 1599 (1906).
7. И. И. Черняев, А. М. Рубинштейн, Изв. Ин-та платины, 11, 63 (1933).
8. S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem., 5, 168 (1894).
9. R. G. Pearson, P. M. Henry, J. G. Bergmann, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 76, 5920 (1954).
10. R. K. Murmann, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 78, 4886 (1956).
11. K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem., 232, 257 (1937).
12. W. K. Wilmarth, H. Graff, S. T. Gustin, J. Am. Chem. Soc., 78, 2683 (1956).
13. L. Kolditz, S. Engels, Z. anorg. allg. Chem., 302, 88 (1959); L. Kolditz, Z. Chem., 3, 291 (1963).

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. V. M. Goldschmidt, Ber., 60, 1263 (1927).
2. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927).
3. K. Fajans, G. Joos, Z. Phys., 23, 1 (1924).
4. И. А. Казарновский, Труды IV конференции по физико-химическим вопросам. Сообщение о научно-технических работах в Республике, вып. XXX, 1931, стр. 113.
5. M. Born, W. Heisenberg, Z. Phys., 23, 388 (1924).
6. Ван-Аркель, де Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, Химтеорет, 1935.
7. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 65.
8. W. Biltz, H. G. Grimm, Z. anorg. allg. Chem., 145, 63 (1925).
9. N. Parravano, G. Malquori, Gazz. Chim., 56, 23 (1926).
10. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951.
11. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ, 19, 1645 (1949).
12. Я. А. Фиалков, ЖОХ, 18, 174 (1948).
13. G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 38, 762 (1916).
14. N. V. Sidgwiek, The Electronic Theory of Valency, Oxford, 1927.
15. Л. Паулинг, Природа химической связи, ИЛ, 1947.
16. Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, 1797 (1946).
17. R. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782 (1934); 3, 573 (1935).
18. Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, 341 (1946).

19. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
20. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
21. А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943).
22. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 61, 1051 (1939).
23. J. Chatt, S. Ahrland, J. Chem. Soc., 1957, 1379.
24. K. Fajans, Chemical Forces and Optical Properties of Substances, New York, 1931.
25. Н. С. Курнаков, ЖРФХО, 25, 565 (1893).
26. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, Ю. С. Варшавский, ЖНХ, 8, 2659 (1963).
27. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 54, 1002 (1932); см. [15].
28. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952).
29. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem., 130, 116 (1923).
30. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR, 9, 245 (1945).
31. H. Bethe, Ann. Phys. [5], 3, 133 (1929).
32. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 61, 72 (1939).
33. L. Orgel, J. Chem. Soc., 1952, 4756.
34. F. E. Ilse, H. Hartmann, Z. phys. Chem., 197, 239 (1951).
35. J. Bjerrum, C. J. Ballhausen, C. K. Jörgensen, Acta chem. scand., 8, 1275 (1954).
36. F. Basolo, C. J. Ballhausen, J. Bjerrum, Acta chem. scand., 9, 810 (1955).
37. K. Fajans, Naturwiss., 11, 165 (1922).
38. R. Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 388, 436, 472 (1938); K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayaschi, R. Tsuchida, J. Chem. Phys., 27, 439 (1957).
39. A. J. Saraceno, I. Nakagawa, S. Mizushima, C. Curran, J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., 80, 5018 (1958).
40. Е. А. Максимюк, Г. С. Гинзбург, ЖОХ, 26, 1572 (1956).
41. Дж. Льюис, Р. Уилкинс (ред.), Современная химия координационных соединений, ИЛ, 1963, стр. 226.
42. Д. Бейлар, Химия координационных соединений, ИЛ, 1960, стр. 115.
43. C. K. Jergensen, Proc. 10-th, Solv. Congress, Brussel, 1956.
44. К. Б. Яцимирский, ЖНХ, 3, 2244 (1958).
45. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc., 161, 220 (1937).
46. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, 1962.
47. И. Б. Берсукер, ДАН СССР, 141, 87 (1961).
48. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 3, 803 (1935).
49. Е. М. Шустоpович, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 128, 1234 (1959).
50. C. J. Ballhausen, Advances in the Chemistry of Coord. Compounds, Proceedings of the VI Conference on Coordin. Chemistry, New York, 1961, p. 3.

ГЛАВА VIII

1. P. Klason, Ber., 28, 1477 (1895); 37, 1349 (1904); J. prakt. Chem., 67, 1 (1903).
2. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 4, 213 (1926).
3. Л. А. Чугаев, С. С. Кильтынович, Изв. Ин-та платины, 2, 70 (1921).
4. И. И. Черняев, Изв. Сектора платины, 16, 13 (1939).
5. И. И. Черняев, О. Н. Адрианова, Изв. Сектора платины, 23, 9 (1949); 24, 79 (1949).

6. А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашева, Л. Н. Эссен, Изв. Сектора платины, 24, 60 (1949).
7. J. C. Bailar, D. F. Peppard, J. Am. Chem. Soc., 62, 105 (1940).
8. А. А. Гринберг, З. А. Разумова, ЖОХ, 18, 282 (1948).
9. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. Ин-та платины, 14, 77 (1937).
10. K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem., 225, 97 (1935); 229, 225 (1936).
11. Л. А. Чугаев, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1954, стр. 336.
12. А. А. Гринберг, А. Д. Троицкая, З. А. Разумова, Изв. АН СССР, ОХН, 253 (1946).
13. А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашева, ДАН СССР, 87, 597 (1952).
14. О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, ДАН СССР, 101, 93 (1955).
15. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, ДАН СССР, 95, 1205 (1954).
16. И. И. Черняев, Г. С. Муравейская, Изв. Сектора платины, 31, 5 (1955); ЖНХ, 2, 536 (1957).
17. А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН СССР, 108, 651 (1956).
18. А. А. Гринберг, А. И. Доброборская, ЖНХ, 1, 42 (1956).
19. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, 2, 106, 2360 (1957).
20. D. Banerjea, F. Basolo, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 79, 4055 (1957).
21. L. F. Grantham, T. S. Elleman, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., 77, 2965 (1955).
22. T. S. Elleman, J. W. Reischus, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., 80, 536 (1958).
23. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, ЖНХ, 5, 280, 1895 (1960).
24. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, 2, 106 (1957).
25. А. А. Гринберг, Д. Б. Смоленская, ЖНХ, 6, 95 (1961).
26. Г. Б. Бокий, Г. А. Кукина, Кристаллография, 2, 400 (1957).
27. J. Chatt, L. Duncanson, B. Shaw, Proc. Chem. Soc., 343 (1957).
28. И. И. Черняев, А. Ганиев, ЖНХ, 2, 765 (1957).
29. А. В. Аблов, ДАН СССР, 97, 1019 (1954); А. В. Аблов, Н. М. Самусь, ЖНХ, 4, 1753 (1959).
30. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, ДАН СССР, 146, 1071 (1962).
31. R. Pearson, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 78, 4878 (1956).
32. К. Б. Яцимирский, ДАН СССР, 72, 307 (1950); Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951, стр. 154.
33. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 10 (1932); Acta physicochim., 3, 573 (1935).
34. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, т. II, Госхимиздат, 1935, стр. 777.
35. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, Acta. physicochim., 3, 555 (1935).
36. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, 1945.
37. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. Сектора платины, 14, 77 (1937).
38. А. А. Гринберг, Изв. АН СССР, ОХН, 350 (1943).
39. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, 69 (1948).
40. H. Cardwell, Chem. a. Ind., 422 (1955); J. Chatt, L. Duncanson, L. Venanzi, J. Chem. Soc., 1955, 4456; Chem. a. Ind., 749 (1955); L. E. Orgel, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 137 (1956).
41. А. А. Гринберг, С. С. Борзакова, Радиохимия, 2, 574 (1960); А. А. Гринберг и др., Svensk. Kem. Tidskr., 73, 201 (1961).
42. И. Б. Берсукер, ЖНХ, 9, 36 (1964).

ГЛАВА IX

1. Н. С. Курнаков, Горн. ж., IV, 406 (1893).
2. P. Pfeiffer, Ber., 39, 1864 (1906).
3. A. Werner, Ber., 40, 4133 (1907).
4. W. Kossel, Ann. Phys., 49, 229 (1916).
5. J. Bjerrum, Z. phys. Chem., 59, 336 (1907); Kgl. Danske, Vid. Selsk. Sk., [7], 4, 1 (1906).
6. I. N. Brönsted, Ber., 61, 2049 (1928); I. N. Brönsted, H. Volguartz, Z. phys. Chem., 134, 97 (1928).
7. Л. А. Чугаев, Изв. Ин-та платины, 4, 37 (1926).
8. А. А. Гринберг, Z. anorg. allg. Chem., 138, 333 (1924).
9. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 4 и сл.
10. J. S. Anderson, N. L. Spoor, H. V. A. Briscoe, Nature, 139, 508 (1937); F. J. Garrik, Nature, 139, 507 (1937).
11. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Изв. АН СССР, ОХН, 479 (1948).
12. Л. В. Врублевская, Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 40, 1957, стр. 21.
13. Х. И. Гильденгершель, ЖНХ, 3, 1326 (1958).
14. А. А. Гринберг, Юань Кан, ДАН СССР, 154, 136 (1964).
15. B. P. Block, J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 73, 4722 (1951).
16. F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, J. Am. Chem. Soc., 75, 1008 (1953).
17. А. А. Гринберг, Г. П. Фаерман, Изв. Ин-та платины, 8, 115 (1931); Z. anorg. allg. Chem., 193 (1930).
18. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ДАН СССР, 145, 97 (1962).
19. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Изв. АН СССР, 479 (1948).
20. G. W. Watt, J. W. Dawes, J. Am. Chem. Soc., 81, 8 (1959).
21. А. А. Гринберг, Л. В. Врублевская, Х. И. Гильденгершель, А. И. Стеценко, ЖНХ, 4, 1018 (1959).
22. C. K. Jörgensen, Acta chem. scand., 10, 500 (1956).
23. A. Okač, Theory and Structure of Complex Compounds, Papers presented at the Symposium in Wroclaw, 15—19 June, 1962, p. 167.
24. Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, 2, 2371 (1957); 7, 769 (1962).
25. А. В. Аблов, ЖНХ, 3, 1118 (1958).
26. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ДАН СССР, 140, 1076 (1961).
27. А. А. Гринберг, Юань Кан, ДАН СССР, 154, 136 (1964).
28. А. В. Аблов, М. П. Филиппов, ЖНХ, 7, 1021 (1962).
29. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, Acta physicochim., 3, 555 (1935).
30. K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem., 242, 87 (1939).
31. J. Bjerrum, S. Rasmussen, Acta chem. scand., 6, 1265 (1952).
32. F. Woldbye, Acta chem. scand., 12, 1072 (1958).
33. А. А. Гринберг, А. И. Стеценко, ЖНХ, 6, 111 (1961); 7, 2678 (1962).
34. А. А. Гринберг, Л. В. Врублевская, Х. И. Гильденгершель, А. И. Стеценко, ЖНХ, 4, 1018 (1959).
35. А. А. Гринберг, А. И. Стеценко, Е. Н. Инькова, ДАН СССР, 136, 821 (1958).
36. Х. И. Гильденгершель, ЖНХ, 3, 621 (1961).
37. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, Е. П. Пантелеева, ЖНХ, 8, 2226 (1963).
38. М. И. Усанович, ЖОХ, 9, 182 (1939).
39. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1936.
40. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, А. Ш. Шамсиев, Б. З. Орлова, ЖФХ, 10, 661 (1937); ЖОХ, 12, 55 (1942); ЖПХ, 22, 441 (1949).
41. J. Chatt, S. Ahrland, J. Chem. Soc., 1957, 1379.
42. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН СССР, 31, № 5, 453 (1941).
43. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. Сектора платины, 14, 77 (1937); ДАН СССР, 4, 181 (1936).
44. E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch., 106, 665 (1955).
45. L. Malatesta, C. Cariello, J. Chem. Soc., 1958, 2323.
46. И. И. Черняев, Л. А. Назарова, А. С. Миронова, ЖНХ, 6, 2444 (1961).
47. И. И. Черняев, А. В. Бобков, ДАН СССР, 152, 882 (1963).
48. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев, ЖФХ, 10, 651 (1937).
49. Я. Д. Фридман, Изв. Сектора платины, 26, 179 (1951).
50. А. А. Гринберг, Б. З. Орлова, ЖПХ, 21, 1083 (1948).
51. В. С. Сырокомский, Н. Н. Прошенкова, ЖАХ, № 1, 83 (1946); № 9, 687 (1946).
52. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, ДАН СССР, № 6, 284 (1933); Изв. Ин-та платины, 12, 133 (1935).
53. J. H. E. Griffiths, J. Owen, Proc. Roy. Soc., A 226, 96 (1954).
54. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 361 (1941).
55. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952).
56. F. Hein, S. Herzog, Z. anorg. allg. Chem., 217, 327 (1952); F. Hein, Z. angew. Chem., 70, 401 (1958); S. Herzog, Тезисы доклада на Совещании по координационной химии, Прага, 1960.
57. A. Vlček, Тезисы доклада на Совещании по координационной химии, Прага, 1960.
58. R. J. Marcus, B. J. Zwolinski, H. Eyring, J. phys. Chem., 56, 432 (1954).
59. B. Jožowska-Tschebiatovska, XVI Congr. Internat. Chim. pure, appl., Paris, 1957.
60. Х. И. Гильденгершель, Г. А. Шагисултанова, ЖПХ, 26, 222 (1953).
61. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ЖНХ, 7, 992 (1962).
62. А. А. Гринберг, Н. Н. Кац, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 8 (1943).
63. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, ЖФХ, 12, 59 (1938).
64. А. А. Гринберг, Г. И. Петржак, Труды Радиевого ин-та, т. 7, 1956, стр. 17, 50.
65. А. А. Гринберг, Л. В. Шихеева, ЖНХ, 3, № 11, 2491 (1958).
66. А. А. Гринберг, Е. А. Максимюк, Н. П. Карпенко, ЖПХ, 26, 1105 (1953).
67. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, Л. Е. Никольская, ЖНХ, 6, № 7, 1497 (1961).
68. А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 4, 276 (1926).
69. M. Linhard, Z. Elektrochem., 50, 224 (1944).
70. F. Basolo, R. Q. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958.
71. В. Е. Миронов, Усп. хим., 35, 1102 (1966).
72. И. И. Черняев, С. И. Хорунженков, Изв. Ин-та платины, 8, 83 (1931).
73. Н. К. Пшеницын, С. И. Гинзбург, Изв. Сектора платины, 24, 100 (1949).
74. Я. Бьеррум, Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, 1961.
75. Дж. Льюис, Р. Уилкинс (ред.), Современная химия координационных соединений, ИЛ, 1963.

76. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, 1955.
77. R. Wegscheider, Monatsh., **16**, 153 (1895); E. Q. Adams, J. Am. Chem. Soc., 38, 1503 (1916).
78. Б. В. Птицын и др., Рефераты докладов на секции неорганической химии и технологии VIII Менделеевского съезда, 1959, стр. 114.
79. J. Wormser, Bull. Soc. chim. France, 387 (1954); Л. П. Адамович, М. С. Новаковский, ЖОХ, **25**, 1306 (1955).
80. I. Leden, Z. phys. Chem., **A188**, 160 (1941).
81. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Федоров, ЖНХ, **8**, 1161 (1963).
82. S. Fronaeus, Acta chem. scand., 4, 72 (1950).
83. Б. В. Птицын, Л. И. Виноградова, ЖОХ, **25**, 217 (1955).
84. А. А. Гринберг, Г. И. Петржак, Л. И. Евтеев, ЖНХ, 3, 1, 204 (1958).
85. А. А. Гринберг, В. И. Астапович, ЖНХ, **6**, № 2, 321 (1961).
86. А. А. Гринберг, Л. В. Шихеева, ЖНХ, 5, 599 (1960).
87. J. Rydberg, Acta chem. scand., 4, 1503 (1950); Arkiv Kemi, 8, 113 (1955).
88. D. Dyrssen, Acta chem. scand., **10**, 353 (1956).
89. В. В. Фомин, Н. П. Сигида, ЖНХ, **1**, 2749 (1956).
90. Н. П. Комарь, Труды Н.-и. ин-та химии ХГУ, т. 8. 1951; т. 12, 1954; т. 14, 1956.
91. К. Б. Яцимирский, ЖНХ, **1**, 2306 (1956).
92. J. Schubert, J. Phys. Coll. Chem., **52**, 340, 350 (1948); J. Schubert, J. Richter, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4259 (1948).
93. S. Fronaeus, Acta chem. scand., 5, 859 (1951); **6**, 1200 (1952); **7**, 21, 469 (1955).
94. В. И. Парамонова, ЖНХ, **2**, 523 (1958); В. И. Парамонова, Е. Ф. Латышев, Радиохимия, **1**, 4, 458 (1959).
95. В. М. Шульман, Т. В. Крамарева, Изв. СО АН СССР, № 7, 55 (1961).
96. L. G. Sillen, Acta chem. scand., 8, 299, 318 (1954); Quart. Rev., **13**, 146 (1959).
97. B. Hedström, Arkiv Kemi, **5**, 457 (1953).
98. F. J. C. Rossotti, H. S. Rossotti, Acta chem. scand., **9**, 1177 (1955).
99. A. Olin, Acta chem. scand., **11**, 1445 (1957).
100. G. Lundgren, L. G. Sillen, Arkiv Kemi, 1, 277 (1949); G. Lundgren, ibid., **2**, 535 (1950); G. Lundgren, Arkiv Kemi, **5**, 349 (1953); **10**, 183 (1956).
101. R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
102. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959.
103. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, Stability Constants of Metal-ion Complexes, Chem. Soc., London, 1957, 1958.
104. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
105. И. И. Черняев, С. И. Хорунженков, Изв. Ин-та платины, **7**, 93 (1929).
106. I. Leden, J. Chatt, J. Chem. Soc., 1955, 2936.
107. И. И. Черняев, А. Д. Гельман, Изв. Ин-та платины, **14**, 77 (1937).
108. J. Chatt, G. A. Gamlen, J. Chem. Soc., **1956**, 2371.
109. L. F. Grantham, T. S. Elleman, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2965 (1955).
110. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, ЖНХ, 5, 280, 1895 (1960).
111. А. А. Гринберг, М. И. Гельфман, ДАН СССР, 133, № 5 (1960); **137**, 87 (1961).

112. А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков, ДАН СССР, **4**, № 6—7, 243 (1935).
113. Д. И. Рябчиков, Изв. Сектора платины, **21**, 74 (1948).
114. I. Leden, J. Chatt, J. Chem. Soc., 1955, 2936.
115. C. G. Spike, R. V. Parry, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2726, 3770 (1953).
116. S. Chaberek, A. E. Martell, Organic Sequestering Agents, New York, 1959.
117. A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1578 (1954).
118. F. Haber, Z. Elektrochem., **10**, 433, 773 (1904).

ГЛАВА X

1. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, 1959.
2. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3 (1949).
3. Б. В. Некрасов, ЖОХ, **7**, 1594 (1937).
4. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958, p. 118.
5. A. B. Lamb, L. F. Fairhall, J. Am. Chem. Soc., **45**, 378 (1923).
6. J. N. Brönsted, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **49**, 435 (1927).
7. B. Adell, Z. anorg. Chem., **246**, 303 (1941); **249**, 251 (1942).
8. A. C. Rutenberg, H. Taube, J. Chem. Phys., **20**, 823 (1952).
9. К. В. Чибисов, В. Чельцов, А. Михайлова, Труды ИРЕА, вып. 13, 1933, стр. 121.
10. D. D. Brown, C. K. Ingold, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1953, 2678.
11. F. J. Garrick, Nature, 139, 507 (1937); F. Basolo, R. G. Pearson, loc. cit.
12. F. Pearson, R. E. Meeker, R. G. Basolo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 709 (1956).
13. H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 84, 1550 (1962).
14. А. А. Гринберг, u. a., Svensk. Kem. Tidskr., **73**, 199 (1961).
15. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958, p. 188.
16. А. А. Гринберг, А. А. Кораблева, ЖНХ, **9**, 2313 (1964).
17. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, **2**, № 10, 2360 (1957).
18. R. C. Johnson., F. Basolo, R. G. Pearson, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 59 (1962).
19. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ЖПХ, **22**, 1053 (1949); А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, ЖНХ, **3**, 1315 (1958).
20. Д. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, ИЛ, 1963.
21. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 301.
22. D. Brown, C. K. Ingold, R. S. Nyholm, J. Am. Chem. Soc., 2673 (1953).
23. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958, p. 213.
24. L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1952, 4756.
25. C. K. Jörgensen, Acta chem. scand., 9, 605 (1955).
26. А. Е. Успенский, К. В. Чибисов, Z. anorg. Chem., **164**, 326 (1927).
27. G. Ettle, C. Johnson, J. Chem. Soc., **1940**, 1490.
28. D. Brown, R. S. Hyholm, J. Am. Chem. Soc., 2696 (1953).
29. J. Bjerrum, S. Rasmussen, Acta chem. scand., **6**, 1265 (1952).
30. C. Johnson, A. Mead, Trans. Faraday Soc., 31, 1621 (1935).

31. G. M. Harris, D. R. Stranks, Trans. Faraday Soc., 48, 137 (1952).
32. J. P. Hunt, A. C. Rutenberg, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 74, 268 (1952).
33. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ДАН СССР, 101, 491 (1955); ЖНХ, 3, 1315 (1958).
34. H. Taube, Chem. Rev., 50, 69 (1952).
35. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, ЖПХ, 22, 542 (1949); 24, 893 (1951).
36. A. W. Adamson, J. P. Welker, M. Volpe, J. Am. Chem. Soc., 72, 4030 (1950).
37. A. G. MacDiarmid, N. F. Hall, J. Am. Chem. Soc., 75, 5204 (1953); 76, 4222 (1954).
38. R. B. Duffield, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 68, 557 (1946).
39. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, ДАН СССР, 31, 453 (1941).
40. F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958, p. 200.
41. A. W. Adamson, J. P. Welker, W. B. Wright, J. Am. Chem. Soc., 73, 4786 (1951).
42. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 981 (1955).
43. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Г. А. Шагисултанова, ДАН СССР, 101, 1059 (1955).
44. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова, Радиохимия, 2, 592 (1960).
45. L. F. Grantham, T. S. Elleman, D. S. Martin, J. Am. Chem. Soc., 77, 2965 (1955).
46. А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, Радиохимия, 2, 584 (1960).
47. А. А. Гринберг, С. С. Борзакова, Радиохимия, 2, 574 (1960).
48. И. И. Черняев, ЖНХ, 2, 479 (1957).
49. А. А. Гринберг, В. Е. Миронов, Радиохимия, 2, 249 (1960).
50. H. Hertz, Z. Elektrochem., 65, 36 (1961).
51. R. L. Rich, H. Taube, J. Phys. Chem., 58, 1 (1954); J. Am. Chem. Soc., 76, 2608 (1954).
52. R. Dreyer, Kernenergie, 5, 559, 618 (1962); Z. phys. Chem. (N. F.), 29, 347 (1961).
53. F. Basolo, M. Morris, R. Pearson, Trans. Faraday Soc., № 29, 80 (1960).
54. R. Dreyer, I. Dreyer, Z. Chem., 3, 151 (1963).
55. А. А. Гринберг, С. С. Борзакова, ЖНХ, 2, 2368 (1957).
56. А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, Радиохимия, 1, 103 (1959).
57. R. E. Connick, Advances in the Chemistry of the Coordin Compounds, Proceedings of VI International Conference on Coordin Chemistry, New York, 1961, p. 15.
58. J. P. Hunt, R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc., 76, 5960 (1954).

ГЛАВА XI

1. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
2. F. M. Jaeger, P. Koets, Z. anorg. Chem., 170, 347 (1928).
3. C. W. Blomstrand, J. prakt. Chem., 71, 449 (1857); 77, 88, 109 (1859); 82, 433 (1861).
4. C. Brosset, Arkiv Kemi, 22A, № 1 (1946).
5. J. Chatt, F. Hart, J. Chem. Soc., 1953, 2363.
6. R. Weinland, Einführung in die Chemie des Komplexverbindungen, Stuttgart, 1924.

7. B. Jezowska-Tschebiatovska, L. Pajdowski, Rocz. Chem., 31, 760 (1957); 32, 1061 (1958).
8. H. Reihlen, Z. anorg. Chem., 138, 92 (1924); 114, 65 (1920); 124, 275 (1922); 132, 54 (1924).
9. G. Wittig, Stereochemie, Leipzig, 1930.
10. T. H. Whitehead, A. W. Thomas, J. Phys. Chem., 35, 27 (1931); T. H. Whitehead, Chem. Rev., 21, 131 (1937).
11. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, 1948, стр. 517.
12. J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta cryst., 6, 227 501 (1953).
13. И. И. Черняев, Е. В. Шендерецкая, А. А. Назарова, А. С. Анцышкина, Theory and Structure of Complex Compounds, Papers Presented at the Symposium Held in Wroclaw, 1962, p. 25.
14. М. А. Порай-Кошиц, Theory and Structure of Complex Compounds, Papers Presented at the Symposium Held in Wroclaw, 1962, p. 137.
15. H. Ley, Z. Electrochem., 10, 954 (1904).
16. G. Bruni, C. Fornara, Atti Acad. Linc., 13, 26 (1904).
17. М. А. Ильинский, Ber., 17, 2592 (1884); M. Ilinski, G. Knorre, Ber., 18, 699 (1885).
18. Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, Избранные труды, т. 1, Изд. АН СССР, 1957, стр. 10.
19. I. C. Duff, J. Chem. Soc., 1921, 119, 385, 1982.
20. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины, 9, 55 (1932).
21. I. Mauthner, W. Suida, Monatsh., 11, 375 (1890).
22. А. А. Гринберг, З. Е. Гольбрайх, ЖОХ, 11, 1039 (1941).
23. З. Е. Гольбрайх, ЖНХ, 1, 1739 (1956).
24. H. Ley, K. Ficken, Ber., 45 377 (1912).
25. F. W. Pincard, E. Sharrat, W. Wardlaw, E. G. Cox, J. Chem. Soc., 1, 1012 (1934).
26. L. Ramberg, Ber., 43, 580 (1910); Z. anorg. Chem., 50, 440 (1906).
27. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, 885 (1937).
28. Л. А. Чугаев, Е. Сербин, Compt. rend., 151, 1361 (1910).
29. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, 3 (1937).
30. А. А. Гринберг, Н. Н. Кац, ЖОХ, 20, 248 (1950).
31. А. А. Гринберг, Н. Н. Кац, Изв. Сектора платины, 29, 37 (1955).
32. Л. М. Волштейн, Н. В. Володина, ДАН СССР, 131, 309 (1960); Л. М. Волштейн, Н. С. Великанова, ЖНХ, 2, 2383 (1957); Л. М. Волштейн, Л. С. Анохова, ЖНХ, 4, 325 (1959).
33. Л. М. Волштейн, Г. Г. Мотягина, ЖНХ, 5, 1730 (1960).
34. Л. М. Волштейн, М. Ф. Могилевкина, Г. Г. Мотягина, ЖНХ, 6, 1105 (1961).
35. А. А. Гринберг, ДАН СССР, 32, 57 (1941).
36. А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 381 (1941).
37. А. А. Гринберг, Юань Кан, ЖНХ, 7, № 10, 2304 (1962).
38. А. А. Гринберг, Л. Н. Адрианова, Юань Кан, ДАН СССР, 149, 842 (1963).
39. Л. М. Волштейн, ДАН СССР, 48, 2 (1945); 54, 323 (1946); ЖОХ, 17, 2048 (1947).
40. Л. А. Чугаев, Compt. rend., 151, 1361 (1910).
41. B. Jezowska-Tschebiatovska, L. Pajdowski, I. Starosta, Rocz. Chem., 35, 433, 445 (1961).
42. C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., 47, 285, 292, 297 (1951).
43. N. C. Li, E. Doody, J. Am. Chem. Soc., 72, 1891 (1950); 74, 4184 (1952); 76, 221 (1954).
44. Г. Шварценбах, Комплексометрия, Госхимиздат, 1958.
45. S. Chaberek, A. Martell, Organic Sequesering Agents, New York, 1959.

46. Л. А. Чугаев, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1954, стр. 56.
47. O. L. Brady, M. M. Muers, J. Chem. Soc., **1930**, 1599.
48. F. Feigl, G. Siecher, O. Singer, Ber., 58, 2294 (1925).
49. O. Baudisch, Chem. Z., **33**, 1298 (1909).
50. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина, Изд. АН Латв. ССР, 1960, стр. 271—281.
51. R. Willstätter, A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin, 1913.
52. Г. Фишер, Г. Орт, Химия пиррола, Химтеорет, 1937.
53. K. Kunz, A. Kress, Ber., 60, 367 (1927).
54. B. Iezowska-Tschebiatovska, H. Przywarska, Bull. Acad. Polon. Sci., **3**, 425 (1955); **6**, 345, 349, 611 (1958).
55. J. J. Berzelius, Pogg. Ann., 6, 369, 382 (1826).
56. C. M. Marignac, Ann. chim. Phys., **3**, 5 (1864).
57. H. Copaux, Compt. rend., 156, 71 (1913).
58. A. Miolati, J. prakt. Chem., **77**, 419 (1908).
59. A. Rosenheim, A. Traube, Z. anorg. Chem., **91**, 75 (1915).
60. G. Spacu, V. Nicolaescu, Bull. Sect. Sci. acad. Roumaine, **22**, 130, 337, 514 (1940).
61. P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem., **105**, 26 (1919).
62. G. Jander u. a., Z. anorg. allg. Chem., **201**, 361 (1931); **206**, 241 (1932); **212**, 1 (1933); **214**, 145 (1933); **217**, 65 (1934).
63. H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem., **225**, 221 (1935); **227**, 341, 351 (1936); **232**, 415 (1937); **256**, 98 (1948).
64. G. Jander, F. Exner, Z. phys. Chem., **A 190**, 195 (1942).
65. A. Souchay, Bull. Soc. chim. France, 914 (1947).
66. J. Lindquist, Acta cryst., **3**, 159 (1950).
67. J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc., **144**, 75 (1934).
68. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, 1962.
69. Б. В. Некрасов, ЖОХ, **11**, 973 (1941).
70. R. Ripan, C. Liteanu, Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine, **37**, 1 (1945); R. Ripan, C. Liteanu, Compt. rend., **224**, 196 (1947); **227**, 474 (1948).
71. В. И. Спицын, ЖНХ, 2, 502 (1957) (обзорная статья).
72. В. И. Спицын, К. Г. Конева, ЖНХ, 1, 941 (1956).
73. В. И. Спицын, Ф. М. Спиридонов, И. Д. Колли, ЖФХ, 32, 1143, (1958).
74. В. И. Спицын, ЖНХ, 2, 508 (1957).
75. В. И. Спицын, Ю. Ф. Березкина, ЖНХ, 1, 2642 (1956).
76. L. C. W. Baker, Proceedings of the Sixth Conference on Coord. Chemistry, New York, 1961, p. 604.
77. L. C. W. Baker, G. A. Gallaher, T. P. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 75, 2493 (1953).
78. З. Ф. Шахова, С. А. Гаврилова, Г. М. Петрачкова, Вестн. МГУ, Сер. хим., № 2, 54 (1964); см. также А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, ЖНХ, 8, 934 (1963).
79. В. И. Спицын, М. П. Рубел, ЖНХ, 5, 2774 (1960); ДАН СССР, 129, 590 (1959).
80. R. Ripan, A. Duca, D. Stănescu, Bull. Soc. Chim., 4, 778 (1961).
81. В. Я. Кабанов, В. И. Спицын, ДАН СССР, 148, 109 (1963).
82. В. В. Лебединский, В. А. Головня, Изв. Сектора платины, 16, 57 (1939); 18 (1940).
83. Н. К. Пшеницын, ДАН СССР, 14, № 5, 293 (1937).
84. А. М. Рубинштейн, Изв. Сектора платины, 20, 53 (1946).
85. H. Brintzinger, H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem., **220**, 172, 177 (1934); **223**, 101 (1935); **225**, 217 (1935).

86. Ф. Эфраим, Неорганическая химия, ч. II, Госхимиздат, 1933, стр. 267.
87. А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, Сер. хим., № 4, 885 (1937); Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 361 (1941).
88. C. Brosset, Ark. Kem. Min., **A 25**, 1 (1948).
89. A. J. Cohen, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1955 (1951).

ГЛАВА XII

1. D. P. Mellor, L. E. Maley, Nature, **159**, 370 (1947); **161**, 436 (1948).
2. M. Calvin, N. C. Melchior, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3270 (1948).
3. H. Irving, R. J. P. Williams, J. Chem. Soc., **1953**, 3202; Nature, **162**, 746 (1948).
4. А. А. Гринберг, К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, 239 (1952).
5. Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, 39 (1940); № 6 (1951).
6. H. R. Müller, M. Stackelberg, Naturwiss., 39, 20 (1952).
7. M. Stackelberg, W. Jahns, Z. Elektrochem., 58, 162 (1954).
8. N. Bartlett, Proc. Chem. Soc., 218 (1962); H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962); C. L. Chernik a. oth., Science, 138, 136 (1962).
9. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951, стр. 50.
10. К. П. Мищенко, Доклад на IV Совещании по химии комплексных соединений, Вестн. АН СССР, 93 (1948).
11. O. L. Brady, W. H. Bodger, J. Chem. Soc., 1932, 952.
12. W. C. Fernellius, L. J. van Uitert, Acta chem. scand., 8, 1726 (1954).
13. Б. Н. Меншуткин, Изв. Петерб. политехн. ин-та, 6, 39 (1906); **4**, 101 (1905); 6, 101 (1906).
14. Я. Бьеррум, Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, 1961, стр. 152.
15. P. Pfeiffer, M. Haimann, Ber., 36, 1064 (1903).
16. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 35, 2344 (1952); G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. chim. acta, 32, 1682 (1949).
17. К. В. Астахов, Е. Д. Киселева, ЖОХ, **20**, 1780 (1950).
18. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, т. 1, изд. «Химия», 1965, стр. 386.
19. И. Г. Рысс, С. Л. Иделис, ЖНХ, 5, 1756, 1762 (1960); Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 5, 70 (1962).
20. H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 61, 536 (1939).
21. W. Wahl, Ber., 60, 399 (1927).
22. M. Johnson, Trans. Faraday Soc., **28**, 845 (1932).
23. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, ДАН СССР, 51, 287 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, 44 (1949).
24. Г. Сиборг, в кн. «Актиниды», под ред. Г. Сиборга и Дж. Кац, ИЛ, 1955, стр. 594.
25. F. Ephraim, M. Metzener, Helv. chim. acta, 16, 1257 (1933).
26. А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Ф. М. Филинов, В. Н. Лаврентьев, Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, т. 7, 1956, стр. 14.
27. A. v. Grosse, Nature, **120**, 621 (1927).
28. А. Д. Гельман, А. И. Москвин, Л. М. Зайцев, М. П. Мефодьева, Комплексные соединения трансурановых элементов, Изд. АН СССР, 1962.
29. А. А. Гринберг, Г. И. Петржак, Л. И. Евтеев, Радиохимия, 2, 505 (1960).

30. И. И. Черняев, В. А. Головня, А. К. Молодкин, ЖНХ, **3**, 2671 (1958).
31. И. И. Черняев, В. А. Головня, Г. В. Эллерт, ЖНХ, **1**, 2726 (1956).
32. А. М. Гуревич, Радиохимия, **3**, 1321 (1961).
33. L. E. Marchi, J. P. McReinolds, J. Am. Chem. Soc., **65**, 333 (1943).
34. L. Sillen, Acta chem. scand., **8**, 299, 318 (1954).
G. Biedermann, L. Sillen, Acta chem. scand., **10**, 1011 (1956).
35. G. Lundgren, Arkiv Kemi, **2**, 535 (1950).
36. L. I. Katzin, J. E. Sullivan, J. Phys. Coll. Chem., 55, 346 (1951);
L. I. Katzin, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 187 (1957).
37. E. Gluecauf, H. A. C. McKay, A. R. Mathison, Trans. Faraday Soc., **47**, 437 (1951).
38. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева, Э. А. Москалькова, Труды Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина, т. 8, 1958, стр. 17.
В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, М. М. Гербаневская, Труды Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина, т. 8, 1958, стр. 8.
39. N. Sunden, Svensk. kem. Tidsk., **65**, 257 (1953).
40. В. Ф. Торопова, Уч. зап. Казанск. ун-та им. В. И. Ленина, **117**, 180 (1950).
41. Ф. Я. Кульба, Ю. Б. Яковлев, В. Е. Миронов, ЖНХ, **10**, 1624 (1965).
42. И. В. Тананаев, Э. Н. Дейчман, сб. «Химия редких элементов», вып. 1, 1954, стр. 95.
Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, сб. «Химия редких элементов», вып. 2, 1955, стр. 37;
Э. Н. Дейчман, ЖНХ, **4**, 2360 (1959).
43. N. Sunden, Svensk. kem. Tidsk., **66**, 20, 173, 345 (1954);
G. Biedermann, Arkiv Kemi, **9**, 277 (1956); Rec. trav. chim., **75**, 716 (1956).
44. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов, Химия таллия, Госхимиздат, 1963.
45. R. O. Nillson, Arkiv kemi, **10**, 363 (1956).
46. В. Г. Сильниченко, Уч. Зап. Московск. обл. пед. ин-та им. Н. К. Крупской, **84**, 119 (1959).
47. Ф. Я. Кульба, Ю. А. Макашев, В. Е. Миронов, ЖНХ, **6**, 1481 (1961).
48. G. J. Sutton, Austr. J. Sci. Res., **A4**, 654 (1951); Austr. J. Chem., **11**, 120 (1958).
49. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 238 (1945); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Юбилейный сборник АН СССР, т. I, 1947, стр. 658.
50. Е. П. Дергунов, А. Г. Бергман, ДАН СССР, **60**, 391 (1948); см. также В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, Атомная энергия, т. 4, 1956, стр. 107.
51. R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949);
R. E. Connick, J. Reas, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1171 (1951);
R. E. Connick, A. J. Zielen, J. Am. Chem. Soc., 78, 5785 (1956).
52. H. Emeleus, J. Anderson, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, London, 1959, p. 251.
53. А. А. Гринберг, В. И. Астапович, ЖНХ, **6**, 1481 (1961).
54. А. Д. Троицкая, Рефераты докладов секции неорганической химии и технологии на VIII Менделеевском съезде, Изд. АН СССР, 1959, стр. 63.
55. J. Chatt, A. A. Williams, J. Chem. Soc., **1951**, 3061.
56. J. Chatt, Nature, **165**, 637 (1950).
57. I. Leden, J. Chatt, J. Chem. Soc., 1955, 2936.

58. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Dawies, A. A. Williams, J. Chem. Soc., 1958, 264, 276, 1403.
59. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, Изд. «Химия», 1965, стр. 235.
60. E. L. Muetterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957).
61. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
62. L. H. Jones, Proc. VI ICCC, New York, 1961, стр. 398.
63. Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **19**, 167 (1945).
64. В. Г. Тронев, С. М. Бондин, ДАН СССР, **86**, 87 (1952).
65. L. Malatesta, M. Freni, V. Valenti, Angew. Chem., **73**, 273 (1961).
66. Б. П. Никольский, А. М. Трофимов, Н. Б. Высокоостровская, Радиохимия, **1**, 147 (1959).
67. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. chim. acta, **30**, 1798 (1947).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Соответствующие главы больших справочных руководств по неорганической химии:

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim, 1924 и сл.
P. Pascal, Nouveau Traité de chimie Minerale, Paris, 1931 и сл.
J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London—New York, 1922 и сл.
N. Emeleus, I. Anderson, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, London, 1959.

По природе химической связи в комплексных соединениях:

Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
М. Е. Дяткина, Усп. хим., **27**, 57 (1958).
Я. К. Сыркин, Усп. хим., **28**, 904 (1959).
К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, пер. под ред. М. Е. Дяткиной, Изд. «Мир», 1964.
C. K. Jörgensen, Absorption Spectra of Complexes with Unfilled d-Shells, Report to the X Council, Brussels, 1956.
И. Берсукер, А. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, 1962.

О π-комплексах:

E. O. Fischer, H. Werner, Metall-Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden, Weinheim, 1963.
F. Hein, Wissenshaft und Fortschritt, Heft 2, 1963.
D. H. Busch, J. Chem. Educ., **33**, 376, 498 (1956).
См. также М. А. Bennett, Усп. хим., **35**, 303 (1966);
И. И. Крицкая, Усп. хим., **35**, 393 (1966).

Кристаллохимия:

А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, 1948. Есть 3-е англ. издание, Structural Inorganic Chemistry.
Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехиздат, 1950.

О. Гассель, Кристаллохимия, Химтеорет, 1936.
Н. В. Белов, Кристаллические структуры соединений металлов платиновой группы, Изв. Сектора платины, 18 (1941).
Г. Б. Бокий, Кристаллохимия комплексных соединений, Изв. Сектора платины, 21 (1948).
Г. С. Жданов, В. А. Поспелов, Кристаллическое строение цианидов, ЖФХ, 21, 405, 521, 879 (1947).
М. А. Порай-Кошиц, Некоторые результаты новых рентгеноструктурных исследований комплексных соединений переходных металлов — в кн. «Theory and Structure of Complex Compounds» (Papers Presented at the Symposium in Wroclaw, 1962, Pergamon Press, 1964.

Инфракрасные спектры

Ф. Коттон, Инфракрасные спектры комплексов переходных металлов — в кн. «Современная химия координационных соединений», под ред. Люиса и Уилкинса, ИЛ, 1963. Там же см. статью Т. Данн, О спектрах поглощения комплексных соединений в видимой и ультрафиолетовой области.
K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds, Nem York — London, 1963.
Ю. С. Варшавский, Е. В. Комаров, Д. Н. Суглобов, Исследование комплексных соединений методом инфракрасной спектроскопии — в кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964.

Методы ЯМР и ЭПР:

ЭПР: С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1961.
ЯМР: В. Щербаков, Применение ЯМР-спектроскопии для исследования комплексных соединений — в кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964.

Дипольные моменты:

О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, Изд. «Высшая школа», 1965.

Обзор по изменению реакционной способности лигандов в результате комплексообразования:

см. Advances in Chemistry, Ser. 38, Reactions of Coordinated Ligands and Homogenous Catalysis.

По полимеризации неорганических и комплексных соединений:

D. Sowerby, L. Audrieth, Inorganic Polymerisation Reactions, J. Chem. Educ., 37, 2, 134 (1960).

Комплексообразование в растворах:

Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, Изд. «Химия», 1964.
Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, Изд. «Мир», 1965 г.
А. П. Зозуля, В. М. Пешкова, Исследование комплексообразования в растворах методом распределения, Усп. хим., 29, 137 (1960).

По химии координационных соединений урана и актинидов:

Г. Сиборг, Дж. Кац, Актиниды, пер. под ред. А. В. Николаева, ИЛ, 1955.
В. М. Вдовенко, Химия урана и трансурановых элементов, Изд. АН СССР, 1960.
И. И. Черняев и др., Комплексные соединения урана, Изд. «Наука», 1964.
A. E. Comyns, U. K. A. E. A., A. E. R. E. Rep., 2320 (1957).
A. E. Comyns, Chem. Rev., 60, 115 (1960).
А. А. Гринберг, А. Д. Троицкая, Труды РИАН, т. 7, 1956, стр. 5.
А. М. Гуревич, Радиохимия, 3, 1321 (1961).
И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьяничев, И. Ф. Алонзикова, Химия фтористых соединений актинидов, Изд. АН СССР, 1963.

По комплексным соединениям инертных газов и по клатратным соединениям:

Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, 1958.
Б. А. Никитин, ДАН СССР, 29, 571 (1940).
Также Б. А. Никитин, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1956.
H. M. Powell, J. Chem. Soc., 1950, 298, 300, 468.

По химии рутения:

М. С. Новаковский, Лабораторные работы по химии комплексных соединений, Изд. Харьковск. гос. ун-та, Харьков, 1964.
Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы, Справочник, под ред. И. И. Черняева, Изд. «Наука», 1964.

К вопросу об оптически деятельных соединениях:

M. I. Albinak, D. C. Bhatnagar, S. Kirschner, A. Sonnessa, The Effects of Optically Inactive Ions on the Rotatory Dispersion of Asymmetric Complex Ions, Proceedings of the sixth International Conference on Coordination Chemistry, New York, 1961, p. 154.
E. Plško, Chem. Zvesti, 11, 65 (1957).

Различные вопросы химии комплексных соединений:

Тезисы докладов на Всесоюзных совещаниях по химии комплексных соединений, начиная с первого совещания (Москва, 1937) и до девятого (Ташкент, 1963).

Большинство прочитанных докладов напечатано в Изв. Сектора платины (до 1956 г.) и ЖНХ (с 1956 г.). См. также ДАН СССР.

Доклады, прочитанные на международных конференциях по координационной химии, начиная с первой конференции в Велвине (Англия) в 1950 г. и до седьмой конференции в Стокгольме в 1962 г.

Имеются специальные сборники (Proceedings of the International Conferences on Coordination Chemistry), в частности, сборник работ второй конференции (Копенгаген, 1954), третьей (Амстердам, 1955); четвертой (Рим, 1957), пятой (Лондон, 1959), шестой (Детройт, 1961) и седьмой (Стокгольм, 1962).

Как на всесоюзных, так и на международных конференциях обсуждались новейшие теоретические и практические аспекты координационной химии. В частности, доклады и дискуссии посвящены проблеме химической связи

в комплексных соединениях, вопросам синтеза координационных соединений, структуре и стереохимии, устойчивости комплексных соединений, кинетике и механизму комплексообразования, значению комплексных соединений для катализа и биохимии.

Кроме упомянутых конференций, рекомендуется ознакомиться с тезисами Всесоюзного совещания по кобальту и никелю (Кишинев, 1960) и Всесоюзного совещания по физическим методам изучения комплексных соединений (Кишинев, 1965). Очень многие разделы современной координационной химии освещены в обзорных статьях, напечатанных в сборниках под названием «Progress in Inorganic Chemistry», издаваемых издательством Interscience Publishers под ред. Ф. А. Коттона.

В пятом томе этих сборников (1963) имеется, между прочим, большой обзор А. Влчека по полярографии координационных соединений.

Новые примеры применения редокс-потенциометрии для нахождения значений констант нестойкости комплексных соединений см. Б. П. Никольский с сотрудниками, Уч. зап. ЛГУ, № 211, сер. хим. наук, 15, 26 (1957); ЖФХ, 32, 1280 (1958); Изв. АН СССР, ОХН, 532 (1957).

Одна из первых работ по изучению комплексных соединений методом кривых нагревания: А. В. Николаев, ДАН СССР, 20, 577 (1938).

Полярографический подход к изучению реакции замещения во внутренней сфере Pt (II) см. Н. В. Николаева-Федорович, О. А. Петрий, ЖФХ, 35, 1270 (1961).

К вопросу о значении комплексных соединений для науки и техники см. также F. Hein, Wissenschaftl. Ann., 3, 541 (1954).

УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция 569
Акво-гидроксопревращения 372
Акво-ионы 321, 354, 381 сл., 389, 557, 560, 580
Акво-кислоты 373, 394, 395
Акво-основания 373
Акво-соли 58, 65, 110, 281, 282, 294, 371, 372, 375, 383, 563, 564, 581
Актиниды 553, 567 сл.
Аланин 23, 128, 213, 512, 521, 562
Алкилсульфобориды 214
Алкоголяты 12
Аллиламин 21
Аллиловый спирт 21
Алюминий 15, 46, 99, 135, 151, 195. 202, 500, 513, 531, 560, 564 сл., 576, 577, 580, 585
Алюмогидриды 565
Амидо-реакции 376, 377, 381, 384, 385, 394, 470, 472
Аминаты 12, 19, 84, 97, 281, 282, 495, 545, 560, 563, 569
Амидо-группа 375
Амидодиамины 376
Амидотриамины 376
Амино-группа мостиковая 497, 498
Аминобензойная кислота 517
Аминокислоты 522
α-Аминоизовалериановая кислота 518
α-Аминомасляная кислота 518
Аммиакаты 12, 18, 82, 84, 85, 97, 110, 270 сл., 281, 288, 289, 294, 378, 383, 385, 386, 495, 496, 544, 545, 557, 560, 562 сл., 569
Аммонийная теория 82 сл.
Амфолиты 378, 379
Ангидро-кислоты 373, 394
Арилальдоксим 525
Арилкетоксим 525
Аспарагиновая кислота 562, 517
Аспарагин 142
Аргон 595
Ацетилпропионилдиоксим 245
Ацетилен 21
Ацидаты 17
Ацидокомплексы 310, 564, 558, 577, 579, 580, 583, 590, 591
α-Ацилоиноксим 525
Ацидопентамины 51 сл., 87, 498, 545
Ацидопентаммины 83, 87
Ацидотриамины 236

Барий 50, 98. 562, 563
Бензол 403, 227
α-Бензоиноксим 525, 526
Бериллий 96, 97, 244, 245, 441, 513, 531, 560 сл.
Бигуанид 157
Бор 96, 97, 241, 245, 531, 564 сл., 580
Борогидриды 565
Борновольфрамовая кислота 537
Бутилен 21
Бутилендиамин 142

Валентность 82, 84, 89, 95, 109, 241, 509, 535
  главная 89, 90, 178, 180, 261, 263, 264, 300, 301, 396, 509, 524, 525
  побочная 13, 89, 90, 107, 108, 118, 178, 261, 263, 264, 300, 301, 337, 396, 507, 509, 527
Валентное состояние 559
Ванадий 102, 529, 531, 571, 587
Ванадил 588
Виолеосоли 73 сл., 122, 162, 163, 165, 499
Висмут 98, 241, 441, 584
Внутрисферные перегруппировки 192, 458, 473, 474, 476
Вольфрам 98, 531, 571, 589
Вращательная дисперсия 150, 152, 162
  способность 149, 150, 152

Галлий 135, 576, 596
Гафний 571
Гексакво-ионы 67
Гексакарбонилы 591
Гексаметилентетрамин 240
Гексаммины 44 сл., 86, 87, 90, 117, 561
Гексамины 155, 545
Гемоглобин 16, 527, 529
Гемохромоген 528
Германий 441, 580, 581
Гетерополикислоты 496, 530, 532, 567, 589
  изомерия 537, 538, 541
Гибридизация
  ds 367, 368
  sp 449
  d-ячеек 558
Гибридная связь 367
Гидратация 28, 341, 393, 456
Гидраты 97, 270 сл., 286, 288, 289, 544, 557
Гидразин 49, 103, 105, 115, 224, 523, 584
Гидриды 10, 23, 584
Гидролиз 393, 439, 493
  кинетика 565
Гидроксиламин 44 сл., 390, 524, 584
Гидроксо-группа 564
  ион 354, 560
  реакции 376
  соли 371, 372, 560
Гликоколь 21, 213, 225, 226, 377, 385, 387, 400, 510, 515 сл.
Гликоколяты 313, 315

Гликоль 128
Глицин 562
Глютаминовая кислота 517, 562
Гуанидин 533

Двойные соли 17, 20, 85, 110, 193, 545, 560 сл., 566, 583
Диаквотетраммины 69
Диаквотетрамины 104
Диакво-ионы 388 сл.
Диализ 539, 547
Диаграмма Оргела 325
Диамагнетизм 246, 247
Диацидодиамины 246
Диацидопентамины 545
Диацидотетрамины 125, 127
Диацидотетраммины 68 сл., 79, 83, 87, 88, 342
Дибензоилметан 557
Дибензолхром 404
Диванадил 588
Диметилглиоксим 384, 385, 524
Диморфизм 73
Диоксимины 178, 179, 232, 523
Дипольный момент 173, 174, 226 сл., 246, 271, 281, 282, 286, 320, 321, 326, 363, 502
индуцированный 266, 279, 281, 282, 286, 291, 321
Динитро-N-метил-N-этилглицинплатоат калия 145
Дипиридил 93, 135, 147, 396, 412, 449, 579
стабилизирующее действие 451
Диссоциация 112, 449
вторичная 401, 404, 426
кислотная 377, 379, 381 сл., 388 сл.
константа 379, 381 сл., 388, 389
степень 380, 381, 385
ступенчатая 387, 389, 430
степень 113
ступенчатая 8, 430, 434, 554, 580
Циклопентадиенилы 21 сл.
Диэтаноламин 391
Диэтилгликоколь 510
Диэтилентриамин 107

Железо 16, 20 сл., 46, 93, 112, 151, 192, 197, 201, 335, 396, 397, 402, 410, 413 сл., 444, 505, 513, 523, 524, 527, 560, 598
диамагнетизм 449
парамагнетизм 449

Закон действующих масс 454
Закономерность
Иергенсена 224, 345, 348, 368
Пейроне 345, 348, 368
транс-влияния 339 сл., 342, 412
Заряд
акво-катиона 375, 381, 382
комплексного иона 29, 32 сл., 233, 385
центрального иона 194, 233, 375, 381, 382, 402
эффективный 33, 321, 324, 391
Золото 93, 195, 202, 231, 232, 235, 241, 380, 383, 387, 558, 571, 596

Изоксанто-соли 259, 260
Изомеризация 155, 213, 214, 400, 412, 481, 482
Изомерия 8, 119, 125, 250
валентная 250, 261, 495
геометрическая 140, 152, 183, 193, 212, 214, 217, 223, 228, 242, 246, 250, 254, 337, 342, 385, 388, 391, 400, 407, 416, 510, 513, 538
Изомерия
гидратная 250, 256, 257
координационная 248, 250 сл., 262
оптическая 131, 137, 164, 183, 250, 251
положения 137
солевая 73, 250, 258, 260
цис-транс 137, 138, 242, 245, 341
Изополикислоты 496, 530, 532, 589
Изотопный обмен 485, 487, 492
степень 487
Изобутилендиамин 229
Имидо-реакция 386 сл.
Инактивация 154, 155
Инден 21
Индиго 529
Индий 441, 576 сл., 596, 597
Инертный электролит 429
Инертные газы 555, 571, 595
Инсулин 16
Инфракрасные спектры 262, 312, 359
Ионизационная метамерия 250, 253, 257, 258
Ионный обмен 33
Ионная сила 429, 438
Ионные радиусы 273 сл., 283, 284, 289, 307
Ионные пары 458, 484
Иридий 55, 96, 97, 135, 161, 166, 181, 188, 192, 199, 202, 339, 406, 445, 571, 597
объемное определение 419
Иттрий 567 сл.

Кадмий 135, 235, 240, 241, 350 сл., 546, 563 сл., 595, 596
Кальций 50, 98, 155, 196, 527, 544, 554, 561 сл.
Карбонилы 20, 22
Каталазы 16
Квасцы 20, 567
Кислород 588
борновольфрамовая 532, 564
d-бромкамферсульфоновая 146, 160
d-камферсульфоновая 146
Косса 206
кремнемолибденовая 531, 532
метавольфрамовая 531, 532
монохлоруксусная 504
нитрилотриуксусная 522, 562
Рейнеке 187
фосфорновольфрамовая 521, 532
фосфорномолибденовая 521, 532
шавелевая 225, 226
этилендиаминтетрауксусная 108, 522, 523, 562, 572, 597
Кислоты
теория 372, 374, 550
многоосновные 379
Коагуляция 7, 8, 31 сл.
Кобальт 16, 45, 46, 55, 58, 72, 76, 96, 97, 99, 100, 110, 111, 114 сл., 128, 134—137, 146, 147, 151, 153, 160, 161, 166 сл., 178, 179, 185, 188, 192, 202, 210, 225, 234, 238, 240, 251 сл., 337, 344 сл., 385, 390, 402, 403, 412, 413, 421 сл., 444, 450 сл., 496 сл., 526, 527, 530, 531, 545, 546, 552, 597, 598
Комплексные соединения
внутренние 21, 178, 187, 506, 508 сл., 562, 566
двуслойные 537
двуядерные 108
классификация 17
клешневидные 508, 514
номенклатура 113 сл.

Комплексные соединения
многоядерные 73, 108, 136, 163, 261, 425, 438, 441, 495 сл.
определение 7 сл.
сверхкомплексные 544, 545
Комплексоны 11
Комплексы
внешнеорбитальные 316
внутриорбитальные 316
высокоспиновые 326
инертные 380, 384, 484
квадратные 468
лабильные 380, 484, 491
низкоспиновые 326
устойчивость 380, 381, 401
Константы
ассоциации 421, 422
диссоциации 379
концентрационные 429
кумулятивные 423
нестойкости 142, 329, 356, 357, 380, 383, 403, 404, 408, 409, 421, 426, 427, 430 сл., 442, 490, 491, 522, 552, 553, 559, 560, 563, 567, 569, 573, 577, 598
равновесия 411, 421, 424, 447
скорости 425, 454
скорости внедрения 351, 353
термодинамические 429, 448
устойчивости 423, 436, 567, 568, 578
Конфигурационная активность 147
Координационная емкость 102, 105, 106, 123, 130, 133, 134, 242, 509, 522
эффективная 104, 105
Координационная полимерия 250, 252 сл., 262, 416, 420
Координационная сфера
внешняя 99
внутренняя 99, 136
Координационная теория 86, 118, 132, 141, 337, 338, 342, 534, 544, 547
Коэффициент экранирования 268
Кремневольфрамовая кислота 537, 541, 544
Кремнемолибденовая кислота 531, 532
Кремний 99, 195, 200, 531, 580, 581, 585
Конформационный анализ 142
Криптон 571
Кристаллическое поле 176, 316 сл., 384, 477
Кристаллогидраты 12, 19, 85, 256, 532, 533, 545, 555, 556, 560, 561, 564, 566, 583
Кристаллофираты 560, 561
Кроцеосоли 71, 76, 88, 162, 254, 337, 560, 561
Ксантосоли 259, 260, 337
Ксенон 571
Купрон 525, 526
Купферон 14, 526

Лабильность лигандов 356
Лантан 571
Лантаниды 553, 566 сл., 580
Литий 522, 556, 557, 595
Лутеосоли 25 сл., 51, 82, 84 сл., 114, 115, 259, 323

Магний 46, 85, 87, 197, 450, 527, 561
Магнитные моменты 313 сл.
Марганец 190, 202, 203, 529, 531, 593 сл., 596, 597
Медь 47, 82, 95, 110, 203, 234, 240, 243, 245, 251, 442, 443, 450 сл., 505, 506, 525, 511, 529 531, 546, 558, 596, 598
Межмолекулярные взаимодействия 555
Мезостильбендиамин 229
Меркаптан 338
8-Меркаптохинолин 527

Метиламин 114, 213, 358, 383, 445, 467
Метилглиоксим 245
Метилпиридин 388
Метод
адсорбционный 148
Бьеррума 431 сл.
Вериера — Миолати 31
диализа 539
дипольных моментов 226, 228
диффузии 539
изотопного обмена 482, 542, 543
ионного обмена 437, 438
ионофоретический 493
ИК-спектроскопия 262
комбинационного рассеяния 118
комплексометрическое титрование 522
кондуктометрический 35, 69, 74, 469, 534, 535
криоскопический 521
кристаллографический 161
Ледена 435 сл.
меченых атомов 484
полярографический 35, 175, 437
потенциометрический 34, 142, 416, 417, 420, 427, 435 сл., 542
Птицына 436 сл.
распределения 437
растворимости 437
рентгенографический 39 сл. 68, 98, 118, 123, 124, 134, 161, 173, 247 сл., 260, 441, 505, 540, 541, 558
Силлена 439 сл.
спектрофотометрический 36, 176, 437 сл., 480, 482
термический 542
титрования 396, 469
Фронеуса 436, 438
чисел переноса 38
электронографический 68, 500
электронного парамагнитного резонанса 317, 490, 494
Яцимирского 438
Механизм
ассоциативный $S_N = 2$ 457, 458, 461, 467, 476, 477, 480, 486, 492
внутрисферных перегруппировок 192, 458, 473, 474, 476
диссоциационный $S_N = 1$ 457, 458, 460, 461, 476, 477, 481
изомеризации 481, 482
нуклеофильного замещения 457, 461
окислительно-восстановительный 415, 458, 465, 471, 486
рацемизации 481
электрофильного замещения 457, 461
Множитель предэкспоненциальный 473
Молекулярная рефракция 176
Молекулярные орбиты 317, 330 сл.
соединения 523
Молибден 98, 500, 501, 531, 571, 589
Мостиковые структуры 471, 492
Мочевина 46
Мышьяк 135, 216, 217, 531, 584 сл.

Натрий 95, 522, 595
α, β-Нафталинсульфоновая кислота 97, 110
Неон 595
Нептуний 570
Неэлектролиты 100, 109, 173, 241, 337, 341, 507, 509, 517, 546, 547
Никель 14, 46, 96, 97, 107, 108, 110, 135, 178, 203, 231, 232, 235, 239, 243, 245 сл., 380, 384, 450, 451, 523, 524, 526, 531, 598 сл.
координационное число 247

Ниобий 124, 571, 587
Нитрилы 216
α-Нитрозо-β-нафтол 526, 527
β-Нитрозо-α-нафтол 526
Нитрозилпроизводные 22
Нитрозофенилгидроксиламин 526
Нитро-нитритная изомерия 260
Нитропрусеиды 192

Обмен
изотопный 485, 487, 492
центральными ионами 401
Окислительно-восстановительное взаимодействие 404, 405, 409 сл., 550, 551
внутрисферное 409
кинетика 409
с центральным ионом 387, 388, 408
термодинамика 409
Окислительно-восстановительный обмен 413
Окислительно-восстановительные потенциалы 415 сл., 438
внутримолекулярные 409
Окись углерода 403
о-Оксихинолин 527
Оксикислоты 568
Оксо-группа 497, 564
ионы 560
реакция 15
Октаимины 562
Ол-группа 497, 498
Олово 190, 199, 200, 480, 531, 581 сл.
Оптическая активность 131, 152
Оптические антиподы 120, 230, 244, 251, 520, 566, 575
Оптическое активирование 145, 151, 162
Осмий 46, 103, 135, 193, 377, 380, 383, 384
Основания
Александера 216
геометрическая изомерия 388
определение 373, 392
I Рейзе 207
II Рейзе 210
теория 372, 374

Палладий 96, 97, 199, 231, 232, 235, 238, 239, 243 сл., 252, 339, 406, 424, 445, 501, 524, 526, 595, 599
Парамагнетизм 246, 247
Пентамины 83, 91, 117, 155
Переходное состояние 473
Пероксидаты 16
Пероксогруппа 497
Период полуобмена 488, 489, 494
Пикрат-ион 27
Пикролонат-ион 27
Пиперидин 445
Пиридин 83, 102, 115, 212, 214, 219, 220, 243, 253, 255, 257, 344, 350 сл., 353, 388, 391, 546, 561, 570, 579
Пирокатехин 244, 582
3-нитропирокатехин 244
4-хлоропирокатехин 244
Период полуобмена 488, 489, 494
Платина 84, 96, 97, 100, 107, 110, 111, 114 сл., 135, 151, 166 сл., 198, 242 сл., 251 сл., 337 сл., 376 сл., 383 сл., 389 сл., 402, 413 сл., 424 сл., 445, 446, 526, 545, 546, 550
объемное определение 410
Платосоли, изомерия 385, 391, 400
Плутоний 570
Полигалогениды 17, 21, 290 сл.
Поляризационные представления 362, 548
свойства 563
силы 593
Поляризация 279, 382, 383, 391, 449
Поляризуемость 279, 280, 283, 289, 291, 362 сл., 554
Поляризующее действие 554, 564
Порфин 528
Потенциал
ионизационный 304 сл., 394, 555, 561
окислительно-восстановительный 147, 304, 396 сл.
электродный 304, 305, 311, 396, 399, 400, 406
Правило
Вертолле 57
Гунда 299, 300, 325
циклов Чугаева 238, 561
Шульце — Гарди 32
Празеосоли 82, 122, 162, 163
Продукты
внедрения 101
присоединения 101, 241, 557, 589
сочетания 546
Пропиламины 212
Пропилендиамин 126, 135, 139, 142, 377, 598
Пропилен 21
Прочность термодинамическая 485, 486
Пурпуреосоли 25, 51, 64 сл., 82 сл., 114, 115, 260

Равновесия 112, 113, 495
вторичной диссоциации 27, 401, 404
гидратационные 60, 61
ионные 421, 455
кислотно-основные 380, 381, 385, 386, 392, 424, 425, 461, 484
миграционные 455
обменные 422, 425, 455
окислительно-восстановительные 405, 455, 484, 485
сольватационные 236, 380, 422, 423, 425, 455, 456, 480, 485, 486
ступенчатые 431, 433, 435
Растворимость 428
Рацемат 251
Реакция
акватации 458, 462, 463, 469, 493
второго порядка 463, 465, 468
гидролиза 461 сл., 464, 469, 472
двойного обмена 251, 258
замещения 167 сл.
нулевого порядка 458, 468
обменного разложения 251
первого порядка 468, 469
расщепления 219 сл., 227, 499
Сцилларда — Чальмерса 16
тиомочевинная Курнакова 226
Рений 571, 593, 596 сл.
Рефракция 279, 280, 283, 284, 286, 311, 312, 365, 366
Родий 55 сл., 96, 97, 106, 135, 151, 160, 166, 181, 182, 188, 189, 202, 339, 383, 445, 506, 531, 597
Розеосоли 25, 51, 63 сл., 261, 262
Ртуть 92, 98, 235, 240, 243, 384, 394, 442, 447 сл., 533, 563 сл., 571, 596
Рутений 88, 135, 193, 571
Ряд
аммиакатов Pt (IV) 378
анионов по тенденции к комплексообразованию 205
Вернера — Миолати 110, 112, 177, 208, 357, 446

Ряд
спектрохимический 324
Фаянса — Цухида 352
Эрвинга — Вильямса 553, 595

Салициловый альдегид 553, 557
оксим 126, 525, 526
Свинец 93, 98, 199, 580 сл.
Селен 441, 531, 544, 588
Сера 196, 531, 585, 588
Серебро 51, 96, 97, 114 сл., 203, 245, 443, 450, 453, 533, 557, 596
Связь
водородная 180, 543
гибридная 298—300
интерметаллическая 232
ионная 81, 84, 109, 263 сл., 302, 304 сл., 311, 315, 326, 333
ковалентная 244, 263 сл., 292 сл., 301, 302, 304 сл., 311, 315, 316, 326, 333, 366, 367, 402 сл., 426, 448, 494, 555, 564
пеионогенная 51, 60, 81, 84, 88, 97, 100, 109, 114, 238, 239, 256 сл.
π-Связь 310, 335, 361 сл., 369, 370, 403, 404, 449, 477, 482
дативная 391, 465, 467
природа 591
прочность 48, 242, 383, 407, 474
Скандий 567
Скорость
внедрения аминов 465
гидратации 355, 456
изотопного обмена 485, 487, 492
Соединения
внутрикомплексные 6, 10, 16, 17, 178, 179, 184, 187, 189, 566, 585
высшего порядка 5, 90
оксониевого типа 533
первого порядка 5, 12, 90
Соль
Бломстранда 344
Вильма 549
Гро 342, 343, 414
диоловые 188
Клеве 171, 207, 344
Косса 206, 240, 344
Магнуса 207—209, 232, 255
Пейроне 207, 211, 214
Рейнеке 187
I основания Рейзе 207
Цейзе 348, 404
Состояние окисления 592, 595, 597
Спирановые соединения 510, 512
Спираны 244
Стильбендиамин 142
Стирол 21
Стрихнин 146
Стронций 50, 98, 563
Сродство
к аминам 50
к электрону 302, 306, 309, 310
химическое 90, 94
Сурьма 191, 197, 198, 201, 241, 584

Таллий 576, 596 сл.
Тантал 124, 500, 501, 571 сл., 587
Таутомерия 180 504
Теллур 531, 587, 588 сл.
Тензиметрия 542
Теория
Бломстранда — Иергенсена 84, 85, 87, 122
координационная 86, 118, 132, 141, 337, 338, 342, 534, 544, 547
Теория
кристаллического поля 176
поля лигандов 592
Теплота
активации 477
гидратации 593
образования 282, 288, 289, 307, 308
Термическая устойчивость 426
Тетраметиламмоний 557
Тетрамины 155, 344 сл., 516
Тетраммины 83, 91, 126
Тетрацидодиамины 127, 184 сл.
Тетрацидосоединения 241 сл.
Технеций 594 сл.
Тиомочевина 46, 215, 225, 235
Тиосемикарбазид 246
Тиоэфиры 214, 217
Титан 13, 15, 135, 531, 571, 580 сл.
Титанил 581
Торий 32, 198, 441, 531, 544, 582
Транс-активность 364, 368
Транс-влияние 310, 344 сл., 389, 391, 516
поляризационная модель 391
Триаминопропан 106
Триаминотрипроциламин 107
Триаминотриэтиламин 107, 500
Триамины 155
Триацидомоноамины 241
Триацидотриамины 88
Трифениларсин 247
Трифенилфосфин 247, 400
Трипиридил 107
Триэтилентетрамин 107, 108
Триэтилфосфин 347, 349
Триэтилфосфит 585

Углерод 96, 97, 241, 580
Уравнение
Аррениуса 473
Капустинского 307
Шредингера 295, 336
Уран 98, 571, 572, 592
Уранил, соли 413, 441, 590
Устойчивость термическая 396

Фенантролин 50, 135, 146, 147, 396, 449, 451, 561, 562, 579, 597
о-Фенилбисдиметиларсин 23, 232
Фенолоксидазы 16
Ферменты 16
Ферроцен 21, 335
Ферроцианиды 20
Флавосоли 71, 76, 162, 164, 165, 254, 345
Фосфины 227, 228
Фосфор 195, 198, 531, 584 сл.
Фталоцианин 530, 562
а-Фурилдиоксим 524

Хинин 146
Хлорамины 384, 385, 496
Хлорид II основания Рейзе 211
4-Хлоропирокатехин 244
Хлорофилл 16, 527, 529
Хром 46, 55, 96, 97 сл., 110, 135, 151, 162 сл., 182, 187, 202, 251, 255 сл., 412, 419, 422, 503 сл., 530, 531, 546, 552, 571 сл., 589 сл.

Цезий 203
Церий 531
Циклогексан 21, 142, 143
Цикл Ворна — Габера 306
Циклы 105, 508, 514 сл., 518, 549

Цинк 96 сл., 110, 135, 196, 235, 240, 243, 244, 443, 450 сл., 563 сл., 596
Цинхонин 146, 147
Цирконий 98, 191, 198, 441, 531, 571, 580
Цирконил 581
Цис-влияние 370
эффект 358 сл., 391

Число координационное 94, 120, 122, 130, 133, 174, 196, 241, 247, 262, 269, 270, 272, 275, 277, 293, 297, 299, 301, 302, 495, 507, 509, 558, 561, 563, 566, 572, 576, 584 сл., 587, 588, 589

Щелочноземельные металлы 18, 560
Щелочные металлы 18, 414, 556, 557

Электронные аналоги 587
Электронный обмен 414
Электросродство 303, 304, 309
Элементы симметрии 131
Энантиоморфизм 120
Энтропин 429, 473
Энергия
активации 351, 361, 414, 460, 473, 565
гидратации 328, 449
дегидратации 448
диссоциации 306
Энергия
ионизации 302, 306, 599
образования 269, 307, 309, 310, 563
поляризации 283, 289
расщепления 326
решетки 288, 306, 307, 309, 328, 329
свободная 426, 429, 448, 552, 554
стабилизации 177
Электроотрицательность 302 сл., 403
Электропроводность 28 сл., 516
молекулярная 29 сл. 45, 52, 64, 67, 81, 88, 90, 111, 206. 208, 258, 341, 421, 536
Эритросоли 261, 262
Этаноламин 377, 390, 391
Этиламин 21, 212, 386, 403, 467
Этилен 21, 403
Этилендиамин 19, 44, 97, 102, 104, 105, 115, 129, 132 сл., 139, 151, 160, 161 185, 224, 251, 259, 343, 345, 362, 377, 383, 384 413, 422, 444, 445, 451 сл., 545, 546, 553, 561
Эфираты 17
Эффект
Деленина — Шароиа 147
Коттона 151 сл.
Пфеиффера — Квеля 146, 147
Эффективный номер 293, 294, 297

Ячейки квантовые 218, 299, 301, 327, 595

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5

Глава I. Соединения гекса-, пента- и тетраминового типов . . . 25

1. Методы определения состава комплексных ионов и типа ионного распада комплексных солей 25
2. Соединения гексаминового типа и их аналоги 44
3. Соединения ацидопентаминового типа 51
4. Соединения диацидотетраминового типа 68

Глава II. Координационная теория 81

1. Эволюция теоретических представлений в области комплексных соединений до координационной теории 81
2. Главная и побочная валентность 89
3. Координационное число 94
4. Соотношение между координационным числом и побочной валентностью. Продукты присоединения и продукты внедрения 99
5. Координационная емкость заместителей 102
6. Связь между составом комплекса и функцией кислотных остатков 109
7. Номенклатура комплексных соединений 113
8. Пространственная интерпретация координационных чисел . . 118

Глава III. Стереохимические следствия октаэдрической модели 125

1. Геометрическая изомерия 125
2. Оптическая изомерия 131
3. Методы оптического активирования комплексных соединений 145
4. Соотношения между составом и вращательной способностью комплексных соединений 149
5. Превращения оптически деятельных комплексов в растворе 154
6. Методы определения конфигурации геометрически изомерных комплексов с координационным числом 6 162

Глава IV. Соединения три-, ди-, моноамино- и гексацидо-типов для координационного числа 6 177

1. Соединения триацидотриаминового типа 177
2. Соединения тетрацидодиаминового типа 184
3. Соединения пентацидомоноаминового типа 190
4. Гексацидо-соединения 193

Глава V. **Комплексные соединения с координационным числом 4** 204

1. Краткий очерк производных двухвалентной платины 204
2. Природа изомерии соединений двухвалентной платины 217
3. Соединения остальных элементов с координационным числом 4 231
4. Очерк стереохимии комплексных соединений с координационным числом 4 243

Глава VI. **Координационная, гидратная и прочие виды изомерии комплексных соединений** 250

1. Координационная изомерия 251
2. Координационная полимерия 253
3. Гидратная изомерия 256
4. Ионизационная метамерия 257
5. Солевая изомерия 258
6. Валентная изомерия 261
7. Изомерия связей в комплексных соединениях 262

Глава VII. **О природе сил комплексообразования** 263

1. Введение 263
2. Электростатические представления 266
3. Поляризационные представления 279
4. О термической устойчивости комплексных соединений 288
5. О комплексах типа полигалогенидов 290
6. Представления, основанные на учении о ковалентной (гомеополярной) связи 292
7. Теория «кристаллического поля» 317
8. Молекулярные орбиты и теория поля лигандов 330

Глава VIII. **Взаимное влияние координированных групп** 337

1. О различиях в свойствах изомеров 337
2. Закономерность *транс*-влияния 339

Глава IX. **Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений. Равновесия в растворах комплексов** 371

1. Кислотные и основные свойства 371
2. Окислительно-восстановительные свойства 396
3. Равновесия в растворах комплексов 421

Глава X. **О кинетике и механизмах реакций комплексообразования** 456

1. Общие замечания 457
2. Реакции замещения внутрисферных кислотных остатков молекулами воды 458
3. Замещение внутрисферных молекул воды кислотными остатками 460
4. Замещение одних внутрисферных остатков другими 461

5. Замещение внутрисферных кислотных остатков гидроксилом 461
6. Кинетика реакций замещения в комплексах Pt (II) 463
7. Кинетика реакций замещения в комплексах Pt (IV) 468
8. О влиянии различных факторов на скорость реакций комплексообразования 472
9. О внутрисферных перегруппировках комплексных соединений 473
10. О своеобразных реакциях замещения, сопровождающихся нарушением молекулярной целости координированных заместителей 483
11. Реакции изотопного обмена во внутренней сфере комплексных соединений 483
12. Кинетика реакций изотопного обмена и замещения в комплексных соединениях 486

Глава XI. **Некоторые особые группы комплексных соединений** 495

1. Многоядерные комплексные соединения 495
2. Внутренние комплексные соли 506
3. Изо- и гетерополикислоты 530
4. Сверхкомплексные соединения 544

Глава XII. **Обзор способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева** 552

Литература 600

Указатель 623

derevyaha

Александр Абрамович Гринберг

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Издательство „Химия", Ленинградское отделение
Невский проспект, 28

с. 632 **УДК 54.386**

Темплан 1966 г., п. 41

Редактор издательства *З. И. Грива*

Технический редактор *Д. Д. Некрасова*

Корректоры: *В. Б. Генгут*, *М. И. Смирнова*

Параллет художника *В. Л. Букина*

Сдано в набор 31/III 1966 г. Подписано к печати 3/VIII 1966 г.
Формат издания 60 × 90¹/₁₆. Бумага типогр. № 2.
Печ. л. 39,5. Уч.-изд. л. 43,6. М-11392. Тираж 13 000 экз.
Цена 1 р. 72 к. Заказ № 414.

Ленинградская типография № 14 „Красный Печатник"
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Московский проспект, 91.

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
36	7 снизу	растворы, содержащие	растворы содержали
111	Рис. 7, *а*	$\left[Co(NO_2)_6^{NH_3}\right]K_2[Co(NO_2)_6]$	$\left[Co(NO_2)_6^{NH_3}\right]K_2[Co(NO_2)_6]K_3$
126	15 сверху	Иергенсеном [3].	Иергенсеном [2].
134	16 сверху	13) $[CoEn(NH_3)_2]X_3$	13) $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$
173	6 сверху	в	к
238	15 снизу	$[CoCl_2Pt_2]$	$[CoCl_2Py_2]$
324	9 сверху	$\lessapprox H_2O \lessapprox SCN^-$	$< H_2O < SCN^-$
342	2 снизу	се бетрихлоротриамминплатохлорид	себе трихлоротриамминплатохлорид
353	21 сверху	С. С. Базановым [15]	С. С. Бацановым [15].
354	Рис. 43, на оси абсцисс	Порядок расположения формул по оси абсцисс: $K_2[PtCl_4]$ $K[PtNH_3Cl_3]$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	
365	1 сверху	P^3	P^{3-}
416	2 снизу	$[Pt(NH_3)_4[PtCl_4]$	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
543	11 сверху	$\cdots POH \cdots$ (O)	$\cdots OPOH \cdots$ (O)
624	35 снизу, 2 столбец	Кислород 588	Кислород 588 Кислота
625	30 снизу, 2 столбец	$S_N = 2$	$S_N 2$
625	26 снизу, 2 столбец	$S_N = 1$	$S_N 1$
626	22 снизу, 1 столбец	Пероксидаты 16	Пероксидазы 16